

UNIVERSITÉ BLAISE PASCAL

(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° : 579

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

SPÉCIALITÉ : CHIMIE, SCIENCES DES MATÉRIAUX

Par

Abdallah ILLAIK

Diplômé d'Études Approfondies de Chimie

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES POLYMÈRES / HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL)

Soutenue publiquement le 29 septembre 2008, devant la commission d'examen :

Directeur de la thèse :

M. Fabrice LEROUX, directeur de recherche, UBP - Clermont-Ferrand

Examineurs :

Mme Jocelyne BRENDLE-MIEHE, professeur, UHA - Mulhouse

M. Yves GROHENS Rapporteur, professeur, UBS - Lorient

M. Hervé MARTINEZ Rapporteur, professeur, UPPA - Pau

Mme Christine TAVIOT-GUEHO, maître de conférence, UBP - Clermont-Ferrand

M. Vincent VERNEY, chargé de recherche, UBP - Clermont-Ferrand

Remerciements

*Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux Inorganiques de l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand II), sous la direction de Monsieur **Fabrice Leroux**. Je le remercie pour toute l'attention qu'il m'a portée et pour les moyens mis à ma disposition durant ces trois années et pour ses précieux conseils de tous ordres, sa disponibilité, sa confiance, ses idées judicieuses et son investissement personnel dans la correction de ce manuscrit, il aura été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse. Son expérience et ses grandes compétences ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici les marques de ma reconnaissance et de mon respect.*

*Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame le Professeur **Jocelyne BRENDLE-MIEHE**, du laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de l'Université de Haute Alsace, en acceptant de participer à ce jury. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt porté à ce travail.*

*J'exprime toute ma gratitude à Monsieur **Yves GROHENS**, professeur et directeur de laboratoire L2PIC à l'Université de Bretagne Sud (Lorient) et Monsieur **Hervé MARTINEZ**, Professeur à l'Université de Pau et de pays de l'Adour (Groupe des Matériaux-Surfaces-Interfaces), pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir acceptés d'être rapporteurs.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Vincent VERNEY**, Chargé de Recherche CNRS, pour sa collaboration aux expérimentations de la rhéologie et pour la qualité de sa collaboration, ses nombreux conseils, son aide constante et pour la façon efficace et amicale avec laquelle il a suivi ce travail et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.*

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire qui m'ont toujours soutenu et aidé pendant toutes ces années (Claude FORANO, André DE ROY) et en particulier :

*Madame **Christine TAVIOT-GUEHO**, Maître de conférences à l'Université Blaise Pascal, pour son aide précieuse dans l'analyse des données de diffraction des rayons X et pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant d'examiner ce travail.*

Abdallah M. ILLAIK

Madame Vanessa Prévot, Chargée de Recherche à l'Université Blaise Pascal, pour son aide dans la microscopie à transmission électronique.

Monsieur Joël Cellier, Technicien au CNRS, pour son aide, son efficacité, et sa disponibilité pour la mise au point et la réalisation des expériences de diffraction X sur poudre.

Je tiens également à citer les étudiants et personnels du laboratoire qui ont tenu une grande place pendant mes trois années de thèse : Erwan, Yongjun, Mustapha, Anne-lise, Khaled, Hela, Thomas, Nathalie et Sylvie, Rodolphe, Raphael, Pierre, Zeinab, Issam ainsi que les permanents avec lesquels j'ai pu partager de bons moments.

Pour finir, je remercie Raghida pour son encouragement durant ces trois années et son tendre soutien.

Merci à ceux qui m'ont soutenu et encouragé et permis d'y arriver : Hassan, Rouhieh, Hawraa, jawad -alhussein, Zein, Louay, petit Hassan, Houssein, petit Hawraa, Issa, Bilal et tous mes amis.

Je remercie spécialement mes parents (HALA et Mohammad), à qui je dédie ce travail, pour leur confiance et leur soutien, qui m'ont permis d'arriver jusque là.

Sommaire général

Etude bibliographique (Introduction générale).....p.5

Chapitre I : Charge réactive.....p.49

Chapitre II : Charge fonctionnelle.....p.117

Conclusion générale et perspectives.....p.153

Annexes.....p.157

Introduction

Etude bibliographique

Table des matières :

Introduction générale :.....	7
Nanocomposites Polymères	10
I. Historique.....	10
1. Les nanocomposites naturels :.....	10
2. Des nanocomposites synthétiques historiques :.....	11
3. De microcomposite à nanocomposite :	11
II. Classifications :	12
III. Les différents types de composites argile/polymère :	13
IV. Propriétés, applications, Comportement et performances des nanocomposites polymères :	15
V. Matériaux lamellaires	17
VI. Présentation des hydroxydes doubles lamellaires HDL	19
VI.1. Historique	19
VI.2. Structure et composition chimique.....	20
a. La nature de MII et LIII	20
b. L'espace interfeuille.....	22
VI.3. Synthèse des composés (Méthodes de synthèse usuelles)	24
VI.3.a Coprécipitation directe	24
VI.3.b Echange anionique	24
VI.3.c Reconstruction.....	25
VI.4. Applications des Hydroxydes doubles lamellaires	26
VII. Nanocomposites à base d'argile anionique HDL dans une matrice polymère :	28
VII.1. Stratégie d'incorporation des polymères dans l'HDL :	29
VII.2. Assemblage organiques / inorganiques (polymère/HDL) :	31

Introduction générale :

L'évolution des matériaux polymères est passée par le développement de composites à matrice organique renforcée par des particules de taille micronique (ex : talc, fibre de verre, copeaux de bois, etc.), encore appelées charge. L'introduction de charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques de la matrice pour un coût de revient modéré.

Depuis une dizaine d'années, on a pu assister à un intérêt grandissant pour une nouvelle classe de matériaux renforcés par des particules de taille sub-micronique, les nanocomposites.¹ La spécificité de ces *nouvelles* particules réside dans le fait qu'au moins une de leur dimension est à l'échelle nanométrique. Dans la vaste famille des nanocomposites, les élastomères renforcés avec du noir de carbone figurent sans contestation parmi les premiers nanocomposites développés par les manufacturiers de pneumatique. Aujourd'hui, les enjeux économiques pour le développement de ces matériaux sont multiples et touchent déjà de nombreux domaines d'application comme celui de la construction, des transports, de l'emballage alimentaire, des articles de sport, du textile, *etc...* Ainsi, selon des prévisions établies en 2004, l'impact économique mondial des biens et des services liés aux nanocomposites devrait atteindre 340 Me par an en 2010².

Parmi la diversité des nanocomposites, notre étude se focalisera sur les nanocomposites à base de polystyrène, renforcé par des charges lamellaires, de type hydroxyde double lamellaire (HDL). Ces matériaux plaquettaires présentent de larges avantages par rapport aux argiles cationiques communément employées dans les nanocomposites.³ D'une part la présence de groupements hydroxyles en grand nombre peut jouer un rôle comme retardeur de feu.⁴ D'autre part les matériaux HDL sont des édifices lamellaires inorganiques présentant des capacités d'échange anionique fortes. Les nombreux choix possibles quant à la nature des anions interlamellaires ainsi que celle des cations du feuillet en font des matériaux « à la

¹ KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., and FUKUSHIMA, Y., Mechanical properties of nylon 6 - clay hybrid. J. Mater. Res., vol. 8 :p. 1185–1189 (1993)

² Etude prospective sur les nanomatériaux réalisée pour le compte du MINEFI – Développement et Conseil. DIGITIP, SIMAP. Paris : DIGITIP, Mai 2004, 112 p.

³ LEROUX, F., J. Nanoscience and Nanotechnology, 6,303(2006)

⁴ CAMINO, G., MAFFEZZOLI, A., BRAGLIA, M., DE LAZZARO, M., ZAMMARANO, M., Polymer Degrad. Stab. 74, 457-464 (2001)

demande » dont les propriétés sont déjà exploitées dans les domaines de l'environnement, de la catalyse et de la santé.^{5,6}

Cet engouement pour les nanocomposites s'explique aussi par une amélioration des propriétés, comparées à celles de composites conventionnels, telles que les propriétés mécaniques, de barrière ou encore de tenue au feu. Dans le domaine des polymères nanocomposites, la charge minérale doit être organophile pour permettre sa dispersion dans le polymère. Les propriétés d'échange de l'assemblage organique inorganique jouent ainsi un rôle important dans la compatibilité entre la charge et le polymère. Dans ce travail, nous présenterons ces deux aspects, à savoir une charge dite :

- fonctionnelle, en utilisant comme compatibilisant une molécule organique amenant une propriété supplémentaire (autre que mécanique).

- ou bien réactive en utilisant comme compatibilisant des monomères tensio-actifs possédant une tête polaire sulfonate et une fonction polymérisable. Ceci dans le but d'obtenir une meilleure immobilisation et dispersion possibles. L'utilisation de charge *réactive*, qui est un nouveau concept dans le cas des matériaux HDL appliqués au polymère nanocomposite, est communément rencontrée pour certains polymères comme les époxydes, par exemple, pour lesquels les cycles époxydes réagissent avec des groupements amino terminaux, lors de l'addition amine-époxyde.

La caractérisation fine de la structure et de la morphologie des nanocomposites obtenus par renforts lamellaires en relation avec leurs comportements rhéologiques est le principal objectif de ce mémoire de thèse. Les résultats que nous avons obtenus au cours de ce travail sont présentés, l'ensemble s'articule autour de trois chapitres.

Dans un premier chapitre, une revue bibliographique sur les nanocomposites à renforts lamellaires est effectuée. Celle-ci permet de faire un état de l'art tout en mettant en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériau. Il s'agit plus particulièrement de décrire les morphologies variées et les paramètres influençant les propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice semi-cristalline et à renforts lamellaires.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description des matériaux hybrides obtenus à partir de trois différents monomères tensio-actifs réactifs : A- le 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique (AMPS), B- le 4[12(méthacryloylamino)dodecanoylamino]benzènesulfonate

⁵ LEROUX, F., TAVIOT-GUEHO, C., J. Mater. Chem. 15, 3628-3642, (2005)

⁶ HIBINO, T., FORANO, C., LEROUX, F., TAVIOT-GUÉHO, C., Clays Handbook Ed. F. Bergaya, Theng and Lagaly, Chap. 13, Elsevier - ISBN 0-08-044183-1 (2006)

(MADABS) et C- le sulfopropylméthacrylate (SPMA), qui se différencient entre eux par leur structure et leur longueur de chaînes.

Dans un premier temps, nous discuterons de leur mise en œuvre, c'est-à-dire de leur mode de préparation par intercalation dans la phase HDL de composition cationique $ZnAl$ et leur caractérisation physico-chimique.

Les propriétés rhéologiques ont été étudiées pour les nanocomposites polymères formés à partir de la dispersion des trois charges hybrides réactives agissant comme renfort dans le poly(styrène). Dans ce chapitre on montre l'importance de l'état de dispersion, de la texture et des interactions renfort-matrice sur les propriétés mécaniques et thermiques du nanocomposite et ceci pour différents taux de renfort. Nous nous intéressons également à la stabilité thermique de ces phases hybrides surtout dans le cas de l'AMPS, où l'effet du mode de synthèse sur le comportement thermique sera plus particulièrement examiné. Enfin, la dégradation de la charpente minérale sera suivie par diffraction des rayons X en température.

Le troisième chapitre de ce mémoire sera consacré à l'utilisation de charge fonctionnelle obtenue à partir de six colorants : orangeTM, yellowTM, blueTM, redTM, greenTM et blackTM, qui se différencient au niveau de leur structure, de leur taille et par le nombre de têtes sulfonate. Comme dans le chapitre précédent, les phases hybrides formées après incorporation des différents colorants dans la phase HDL sont tout d'abord caractérisées, puis les polymères nanocomposites dérivés (PS : Zn_2Al /couleur).

Différents paramètres ont été étudiés comme le taux de renfort, la texture cristalline et les interactions renfort - matrice en rapport aux propriétés rhéologiques de nanocomposites à matrice polystyrène. Les propriétés optiques caractéristiques des colorants ont été étudiées après traitement thermique à différentes températures.

Enfin, la conclusion générale et les différentes perspectives de ce travail de recherche sur les polymères HDL nanocomposites viennent terminer la lecture de ce mémoire.

Nanocomposites Polymères

I. Historique

Le mot ‘nanocomposite’ est un terme récent mais le concept n’est pas nouveau et les paragraphes suivant permettent de resituer son origine.

1. Les nanocomposites naturels :

Une large variété de nanostructures et nanocomposites existe déjà dans la nature comme les os, les toiles d’araignée ; certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures.

Les nanobiocomposites naturels ont une structure à l’échelle du nanomètre, à l’image de celle de certains coquillages, dite de brique constituée de protéines organiques et de particules de carbonate de calcium. Ces structures naturelles sont constituées de blocs élémentaires nanométriques de nature différente et entrent, de ce fait, dans la classification de nanocomposites.

La plupart des nanocomposites organiques/inorganiques naturels s’auto-assemble suivant deux types de mécanismes :

- formation préalable de la structure organique puis nucléation et croissance de la phase minérale. Ce mécanisme s’applique à la plupart des composites biologiques. La matrice organique peut cependant se restructurer et se réorganiser pendant la formation de la phase minérale, se rapprochant ainsi du second mécanisme.
- assemblage simultané des matériaux organiques et inorganiques.

Certains matériaux entièrement organiques ou inorganiques (comme les dents) peuvent faire intervenir, lors de leur synthèse, divers types de matériaux qui ne se retrouvent pas dans leur structure finale. Les exemples les plus simples de nanocomposites naturels sont des composants biologiques qui fabriquent des nanoparticules au sein même de leur structure cellulaire. Certaines graminées provoquent la précipitation/condensation de nanoparticules de SiO_2 sous différentes formes (bâtonnets, feuillets).

Les organismes biologiques peuvent fabriquer des nanostructures (épines d’oursin, os, coquillages,...) qui présentent un degré de complexité supérieur à celui des nanoparticules mentionnées précédemment. Les chimistes essaient par biomimétisme de reproduire en laboratoire ces organisations naturelles complexes et souvent très hiérarchisées. Certaines

bactéries provoquent la précipitation de minéraux dont la structure est guidée par des protéines à la surface de ces dernières.

2. Des nanocomposites synthétiques historiques :

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nanocomposites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. Par exemple certaines colorations de peintures mayas⁷ sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe, ou bien encore le lustre de certaines poteries de la renaissance italienne⁸ est imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Cette poudre de carbone fabriquée par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur est constituée de particules de 0,01 à 0,4 micromètres tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 microns. Le noir de carbone est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de caoutchouc tels que les pneus, boyaux, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans des encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques.

3. De microcomposite à nanocomposite :

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière. En effet bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique. Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

⁷ JOSE-YACAMAN ET AL., Maya Blue Paint : An Ancient Nanostructured Material, Science 273, 223-225 (1996)

⁸ PADOVANI S., ET AL. Copper in glazes of Renaissance luster pottery : nanoparticles, ions, and local environment, Journal of Applied Physics 93, 10058-10063 (2003)

- une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contrainte.
- augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant en partie les propriétés singulières des nanocomposites.

A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques. On obtient ainsi :

- à performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts),
- une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires,
- une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée.

II. Classifications :

1. Définition :

Il existe de nombreuses définitions du terme nanocomposite. Une caractéristique reste cependant commune : la taille nanométrique du ou des renfort(s) dans la matrice.

2. Classification des nanocomposites suivant la matrice:

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C⁹, alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique. Pour ces premiers, les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et

⁹ BERTHELOT, J.M., Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures.

savoir-faire) intervenant dans les polymères nano et plus particulièrement ceux utilisant des charges de type argile seront discutés plus dans le détail dans la prochaine partie.

Les procédés de fabrication des composites à matrice métallique s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour *metal-matrix composites* se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

III. Les différents types de composites argile/polymère :

Trois types de nanocomposites (Fig. 1) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés :

1. Microcomposite : le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.
2. Nanocomposite intercalé : une (ou parfois plusieurs) chaîne de polymère est intercalée entre les couches de l'argile. Le résultat est une structure inorganique lamellaire relativement ordonnée et dilatée.
3. Nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminiées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

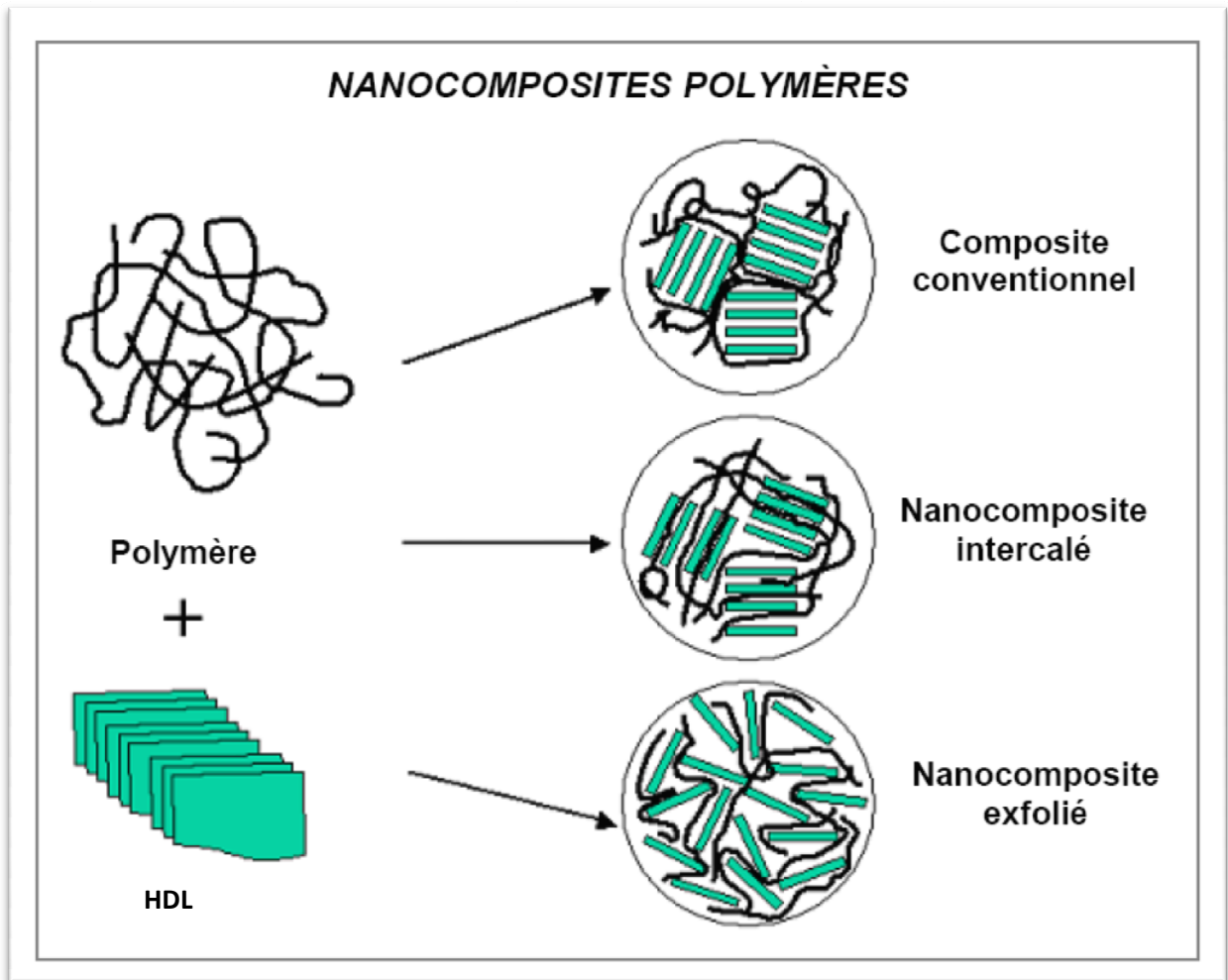


Fig. 1: microcomposite (1), nanocomposite intercalé (2), nanocomposite exfolié (3)

La structure des nanocomposites peut être déterminée par différentes méthodes comme la diffraction des rayons X identifiant la nature des structures intercalées. La microscopie électronique à transmission est utilisée pour les structures exfoliées dont les domaines sont trop réduits et dispersés pour être détectés par les rayons X. La RMN peut être également utilisée pour caractériser quantitativement la dispersion d'argile dans la matrice polymère.¹⁰ L'exemple des nanocomposites argile/polymère soulève l'un des principaux problèmes pour la production de nanocomposites : sans une bonne dispersion et distribution des nano-renforts, on perd non seulement l'avantage de l'importante surface de contact due à l'échelle nanométrique, mais on augmente aussi le risque d'agrégats créant des défauts et limitant ainsi les propriétés des matériaux.

¹⁰ BOURGIGOT, S., VANDERHART, D.L., GILMAN, J.W., Journal of Polymer Science : part B : Polymer Physics, Vol. 41, N. 24, 3188-3213, December 15 (2003)

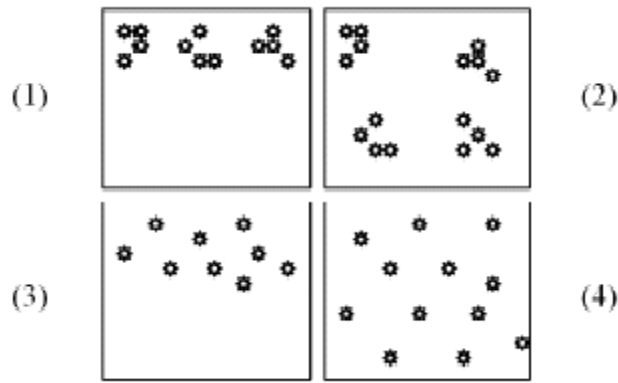


Fig. 2: Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites

- 1 : Mauvaises dispersion et distribution
- 2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution
- 3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution
- 4 : Bonnes dispersion et distribution

La dispersion (Fig. 2) traduit le niveau d'agglomération des renforts tandis que la distribution reflète leur homogénéité dans l'échantillon. Une des limitations au développement des nanocomposites est liée à la capacité de développer des procédés de fabrication permettant une répartition homogène et reproductible des nano-renforts.

IV. Propriétés, applications, Comportement et performances des nanocomposites polymères :

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants, mais aussi de l'interface et de la morphologie de l'ensemble. Les nanocomposites lamellaires sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industrie optique.

Parmi les développements technologiques les plus marquants des nanocomposites polymères lamellaires, nous pouvons citer le renforcement des propriétés mécaniques de polymères.

La structure anisotrope de la charge est de grande importance, elle peut être (0D) [dimensionnel] comme les grains amorphes de silices, (1D) comme les nanotubes de carbone, (2D) comme les argiles où (3D) comme les silices mésoporeuses et les réseaux de poly(silsesquioxane) (POSS) fonctionnalisés. La charge de type (2D) peut être une argile cationique comme les smectites ou bien encore une argile anionique comme l'HDL. Les

premières sont utilisées beaucoup plus fréquemment que les secondes. Dans la suite, on décrit tout d'abord quelques exemples de nanocomposites polymères à base d'argiles cationiques pour ensuite aborder les nanocomposites polymères à base d'hydroxyde double lamellaire. Après une définition détaillée de ce dernier, nous montrons l'avantage de ces argiles synthétiques par rapport aux argiles cationiques grâce à leur grande versatilité surtout au niveau de leur nature chimique variée et leur densité de charge modulable.

En 1979, KATO *et al.* ont reporté les propriétés mécaniques d'un nanocomposite constitué de nylon-6 obtenu à partir de l'acide aminocaproïque et d'une charge de type montmorillonite.¹¹

En 1993, le groupe R&D de Toyota au Japon a montré l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite, une argile naturelle cationique.¹² La dispersion des particules d'argile par exfoliation dans des polymères a permis une nette amélioration des propriétés mécaniques, des propriétés thermiques, mais aussi de la perméabilité ou encore des propriétés d'ignifugation.

Propriétés rhéologiques

Des nanocomposites *polypropylène/argile* organomodifiée ont été préparés par mélange à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur interne.¹³ Un propylène fonctionnalisé anhydride maléique (PP-g-MA) a été utilisé comme compatibilisant afin d'améliorer la qualité de la dispersion. Les mesures rhéologiques montrent que les modules G' sont très sensibles au niveau de dispersion et le degré de dispersion dépend à la fois de la concentration en PP-g-MA et des conditions de malaxage.

Des études rhéologiques ont aussi été réalisées sur les nanocomposites *PS/ Silicate* préparés par polymérisation in situ qui conduit à l'attachement des chaînes de polymère et à la bonne dispersion des feuillettes de silicate provoquant leur exfoliation. Les mesures des viscoélasticités linéaires montrent que la dispersion s'améliore avec l'abaissement du poids moléculaire, ce qui est en accord avec les interactions faibles entre les polymères et le silicate. Par contre les mesures des viscoélasticités non-linéaires montrent qu'une grande fraction des chaînes libres de polymère donne lieu à une réponse en contrainte.¹⁴ La force d'élongation du nanocomposite polymère est alors nettement augmentée (0,46 à 3,81 MPa) de même que

¹¹ KATO, C., KURODA, MISAWA, M., *Clays Clay Miner.* 27, 129 (1979)

¹² ZHENG, J., WILKIE, C-A., A carbocation substituted clay and its styrene nanocomposites., *Polymer Degradation and Stability* 83, 301-307(2004)

¹³ LERTWIMOLNUM, W., VERGNES, B., *Rhéologie*, Vol.5, 27-35 (2004)

¹⁴ XU, L., REEDER, S., THOPASRIDHARAN, M., REN, J., A SHIPP, D., KRISHNAMOORTI, R., *Nanotechnology*, 16 S514-S521 (2005)

l'élongation à la rupture, ce qui signifie l'absence de rupture dans l'élasticité du polymère par l'intercalation des particules.¹⁵

Performance mécanique et physico-chimique (perméabilité, résistance environnemental)

Pour d'autres systèmes nanocomposites dérivés de *polyimides*, *époxy* ou *polysiloxane*, on remarque une augmentation des températures de transition vitreuse T_g et une amélioration non seulement de la résistance mécanique des matériaux mais aussi une réduction de la perméabilité au gaz par l'augmentation du phénomène de tortuosité, ce qui permet leur utilisation potentielle dans l'industrie de l'emballage alimentaire.¹⁶

Par exemple le système *Nanocomposites / PVA* contenant 5% en masse d'une charge de type montmorillonite (MMT) possède un module de Young trois fois plus élevé que le PVA seul.¹⁷

Performance mécanique, physico-chimique et thermique (transitions de phase)

Pour certains *nanocomposites PS*, Wang *et al.* observent que les propriétés mécaniques dépendent de la méthode de préparation. Les nanocomposites élaborés par plusieurs méthodes de polymérisation et en utilisant un compatibilisant réactif présentent des propriétés mécaniques supérieures au polymère seul et ceci au niveau de la contrainte à l'élongation (5.9 à 8.1 Mpa), du module de Young (0.74 à 1.14 Gpa) et de l'élongation (1.1 à 0.8%).¹⁸ Les propriétés mécaniques dynamiques du PS au dessous de la T_g augmentent avec un taux croissant de charge MMT¹⁹ en utilisant le vinylbenzyltriméthylammonium (VDAC) comme compatibilisant. Le module de Young, à 25°C, augmente de 3.3 à 5.4 Gpa avec 7.6% en masse de charge MMT seulement.²⁰ De même pour un *smectite-nanocomposite de polyimide (PI)*²¹, la T_g est augmentée par rapport au polymère seul. Les nanocomposites sont adaptés aussi en tant que barrière de gaz en empêchant le gaz volatil de s'échapper par la création de long chemin de diffusion interplaquettaire.

V. Matériaux lamellaires

Les matériaux « lamellaires » forment une classe spéciale de composés. La morphologie et la structure cristalline des composés lamellaires confèrent à ces matrices des propriétés physico-chimiques bien spécifiques dont l'étude est intéressante tant d'un point de vue fondamental

¹⁵ CHEN, W., QU, B., Polymer. Degrad. Stab. 90, 162 (2005)

¹⁶ WANG, R. C., PINNAVAIA, T. J., Chem. Mater., 10, 1820 (1998)

¹⁷ ISSHIDA, H., CAMPBELL, S., BLACKWELL, J., Chem. Mater. 12, 1260 (2000)

¹⁸ WANG, D., ZHU, J., YAO, Q., WILKIE, C. A., Chem. Mater. 14, 3837 (2002)

¹⁹ QUI, L., CHEN, W., QU, B., Polymer Degrad. Stab. 87, 433 (2005)

²⁰ FU, X., QUTUBUDDIN, S., Polymer 42, 807 (2001)

²¹ LEU, C.-M., WU, Z.-W., WEI, K.-H., Chem. Mater. 14, 3016 (2002)

qu'applicatif. Afin de rendre compte des variations des propriétés physico-chimiques des structures lamellaires, trois classes de composés ont été définies par S. Solin²² en fonction de l'épaisseur des feuillets et donc de leur rigidité.

Les composés du groupe I possèdent une seule couche d'atomes par feuillets, et présentent donc une grande flexibilité. Le graphite et le nitrure de bore figurent parmi ces matériaux.

Le groupe II rassemble les composés dont les feuillets sont généralement constitués par trois plans d'atomes ; les distorsions des feuillets sont donc plus difficiles. Dans cette catégorie se retrouvent par exemples les matériaux-hôtes comme les dichalcogénures métalliques MS₂ (M = Mo, Ti)^{23, 24, 25}, FeOCl²⁶, V₂O₅.nH₂O^{27, 28, 29} et MoO₃^{30, 31}. Pour insérer les macromolécules entre les feuillets inorganiques, les techniques les plus courantes sont la précipitation de ces derniers ou leur réorganisation (après exfoliation complète) dans une solution contenant les macromolécules^{23, 24}, l'intercalation directe des macromolécules préformées^{25, 31, 32, 33, 34} ou encore la « redox intercalative polymerization » (ou RIP) au cours de laquelle le processus d'intercalation est accompagné de la réduction spontanée du feuillet minéral et de la polymérisation par oxydation du monomère^{26, 29, 35, 36}. Dans cette catégorie on trouve la famille des hydroxydes doubles lamellaires HDL qui sera discutée plus dans le détail dans la prochaine partie. Le groupe III regroupe les matrices lamellaires possédant des feuillets ayant jusqu'à sept plans d'atomes. Cette importante épaisseur leur confère une grande rigidité. Dans ce groupe se trouvent par exemple les phyllosilicates.^{32, 35, 37, 38}

²² SOLIN, S. A., J. Mol. Catal., 27(1-2), 293-303 (1984)

²³ BISSESSUR, R., KANATZIDIS, M.G., SCHINDLER, J.L., et KANNEWURF, C.R., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1582 (1993)

²⁴ LEMMON, J.P., et LERNER, M.M., Solid State Commun., 94, 533 (1995)

²⁵ DIVIGALPITIYA, W.M.R., FRINDT, R.F., et MORRISON, S.R., J.Mater. Res., 6, 1103 (1991)

²⁶ KANATZIDIS, M.G., MARCY, H.O., MCCARTHY, W.J., KANNEWURF C.R., et MARKS, T.J., Solid State Ionics, 32/33, 594 (1989)

²⁷ RUIZ-HITZKY, E., ARANDA, P., et CASAL, B., J. Mater. Chem., 2, 581 (1992)

²⁸ LIU, Y.J., DEGROOT, D.C., SCHINDLER, J.L., KANNEWURF C.R., et KANATZIDIS, M.G., Adv. Mater., 5, 369 (1993)

²⁹ KANATZIDIS, M.G., et WU, C.G., J. Am. Chem. Soc., 111, 4139 (1989)

³⁰ NAZAR, L.F., WU, H., et POWER, W.P., J.Mater. Chem., 5, 1985 (1995)

³¹ BISSESSUR, R., DEGROOT, D.C., SCHINDLER, J.L., KANNEWURF, C.R., et KANATZIDIS, M.G., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 687 (1993)

³² ARANDA, P. et RUIZ-HITZKY, E., Chem. Mater., 4, 1395 (1992) ; RUIZ-HITZKY, E., Adv. Mater., 5, 335 (1993)

³³ DING, Y., JONES, D.J., MAIRELES TORRES, P., et ROZIERE, J., Chem. Mater., 7, 562 (1995)

³⁴ LIU, Y.J., et KANATZIDIS, M.G., Chem. Mater., 7, 1525 (1995)

³⁵ MEHROTRA, V. et GIANNELIS, E.P., Solid State Ionics, 51, 115 (1992)

³⁶ KINOMURA, N., TOYAMA, T., et KUMADA, N., Solid State Ionics, 78, 281 (1995)

³⁷ ARANDA, P. et RUIZ-HITZKY, E., Chem. Mater., 4, 1395 (1992) ; RUIZ-HITZKY, E., Adv. Mater., 5, 335 (1993)

³⁸ BLUMSTEIN, A., J. Polym. Sci., 3, 2653 (1965)

³⁹ VAIA, R.A., ISHII, H. et GIANNELIS, E.P., Chem.Mater., 5, 1694 (1993)

VI. Présentation des hydroxydes doubles lamellaires HDL

VI.1. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, aussi appelés argiles anioniques par antinomie, du point de vue de la charge portée par les feuillets, avec les argiles cationiques, n'existent que très rarement sous forme naturelle. Le composé minéral constitué de Mg, Al et CO_3 existant sous forme d'agrégats lamellaires ou en plaquettes, est plus connu sous le nom d'hydrotalcite. Une des raisons pour expliquer le fait qu'il y ait eu si peu de localisation de ce minéral est sa grande ressemblance physique avec le talc, rendant son identification difficile sur le terrain. En même temps que l'hydrotalcite, un autre hydroxycarbonate, à base de magnésium et de fer, fut découvert et nommé pyroaurite, de par sa ressemblance avec l'or suite à un traitement thermique. Ce minéral fut plus tard reconnu comme étant isostructural à l'hydrotalcite et à d'autres minéraux contenant différents éléments. L'ensemble de ces composés, possédant des caractéristiques similaires, constitue la famille des matériaux de type hydrotalcite.

La première formule exacte de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, et d'autres composés isomorphiques, fut présenté par E. MANASSE, professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie). Il fut ainsi le premier à admettre que les ions carbonate étaient essentiels dans ce type de structure³⁹, alors que l'idée la plus courante à l'époque, et qui persista pendant plusieurs années, était que ces composés étaient simplement des hydroxydes mixtes. Par ailleurs, sur la base des analyses par diffraction de rayons X, AMINOFF et BROOME⁴⁰ démontrèrent l'existence de deux polytypes de l'hydrotalcite, le premier ayant une symétrie rhomboédrique (3R) et le second une symétrie hexagonale (2H), celui-ci fut alors nommé manasseite en l'honneur de son découvreur, E. Manasse.

Il fallut attendre ensuite la parution de l'article de FRONDEL⁴¹ avant que toute similitude entre les différents minéraux et leur composition réelle soit admise. La confusion et les incertitudes étaient dues à un manque de données cristallographiques adéquates, lié à la composition relativement complexe et inhabituelle de ces matériaux et au fait que les articles de Manasse et ceux d'Aminoff et Broomé, passèrent assez inaperçus.

Finalement, c'est à FEITKNECHT, dans les années 30-40, à qui l'on doit l'apparition des premières synthèses d'hydroxydes doubles lamellaires, par la précipitation contrôlée des solutions de sels métalliques en milieu basique.^{42, 43}

³⁹ MANASSE, E., Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc Verb, 24, 92 (1915)

⁴⁰ AMINOFF, G., BROOME, B., Kungl. Sven. Vetensk Handl. 9, 3 (5), 25 (1930)

⁴¹ FRONDEL, C., Am. Miner., 26, 295 (1941)

⁴² FEITKNECHT, W., Z. Angew. Chem., 49, 24 (1936)

VI.2. Structure et composition chimique

La structure des composés de type hydrotalcite a été mise en évidence par les travaux de ALLMANN^{44, 45}, INGRAM et TAYLOR⁴⁶, suite à des études de diffraction des rayons X sur des nanocristaux de sjögrenite et pyroaurite dans un premier temps, et plus tard sur l'hydrotalcite elle-même.^{47, 48}

La formule générale des HDL est $[M^{II}_{1-y}L^{III}_y(OH)_2]^{y+}X^{n-}_{y/n}(H_2O)_z$ où chaque feuillet présente une structure de type brucite constitué d'octaèdres $M(OH)_6$ et $L(OH)_6$ à arêtes communes. La substitution partielle de M^{II} par L^{III} entraîne un excès de charge positive dans les feuillets compensé par la présence d'espèces anioniques dans l'espace interfeuillet. En théorie, la quantité d'anions X^{n-} intercalés est directement dépendante du nombre n et de la concentration y de cations trivalents L .

a. La nature de MII et LIII

Tous les cations métalliques divalents et trivalents pouvant s'accommoder dans les sites octaédriques de la structure compacte des groupements hydroxyles du feuillet brucitique peuvent, en principe, former des HDL (Fig. 3). Ce qui implique donc un rayon ionique limite de ces cations.

Le cation Be^{2+} est ainsi considéré comme trop petit pour accommoder une coordinence octaédrique, alors que Ca^{2+} , Ba^{2+} et Cd^{2+} sont trop volumineux pour occuper les sites octaédriques et, par ailleurs, ces cations préfèrent des coordinences plus élevées. En fait, ces métaux forment d'autres types de structure (type hydrocalumite) dans lesquels une molécule d'eau se trouve intégrée dans la sphère de coordination pour stabiliser le cation métallique dans une coordinence 7. Ceci a, depuis longtemps, été mis en évidence notamment pour le calcium^{49, 50, 51} et, plus récemment, AUER et PÖLLMAN⁵² ont synthétisé une série de composés à base de cadmium-aluminium présentant une structure similaire à l'hydrocalumite. Tout dernièrement encore, un composé possédant une matrice à base de $[Ca-Al]$, avec une structure dite de type hydrotalcite, a été synthétisé par stabilisation avec des anions sulfonates

⁴³ FEITKNECHT, W., *Helv. Chim. Acta*, 25, 555 (1942)

⁴⁴ ALLMANN, R., *Acta Cryst.*, B24, 972 (1968)

⁴⁵ ALLMANN, R., LOHSE, H.H., *N. Jhb. Miner. Mh.*, 6, 161 (1966)

⁴⁶ INGRAM, L., TAYLOR, HFW, *Miner. Mag.*, 36, 465 (1967)

⁴⁷ ALLMANN, R., JESPER, P., *N. Jb. Miner. Mh.*, 12, 544 (1969)

⁴⁸ TAYLOR, H.F.W., *Miner. Mag.*, 39, 377 (1973)

⁴⁹ ALLMANN, R., *Chimia*, 24, 99 (1970)

⁵⁰ ALLMANN, R., JESPER, P., *N. Jb. Miner. Mh.*, 3, 136 (1977)

⁵¹ TERZIS, A., FILLIPAKIS, S., KUZEL, H.H., BURZLAFF, H., *Z. Kristallogr.*, 181, 29 (1987)

⁵² AUER, S., PÖLLMAN, H., *J. Solid State Chem.*, 109, 197 (1994)

aromatiques⁵³. Toutefois, certains auteurs ont déjà reporté la présence de petites quantités de Ca^{2+} dans des HDL naturels et synthétiques⁵⁴, de même que de Cd^{2+} .^{55, 56} La structure des matériaux de type hydrocalumite et hydrotalcite a été mise en évidence grâce aux travaux de Rousselot *et al.*⁵⁷, suite à des études de diffraction des rayons X sur des matrices à base de $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en travaillant sur différents cations trivalents M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} et Sc^{3+} . D'autre part, l'ordre local autour de cations Fe^{3+} dans une matrice à base de $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{OH})_6(\text{CrO}_4^{2-})_{0,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été étudié par les spectroscopies Mössbauer et d'absorption des rayons X.⁵⁸

Il est aussi intéressant de signaler deux exceptions qui échappent à cette règle d'association de deux cations métalliques divalent et trivalent pour les structures de type HDL. D'une part, on trouve l'association d'un monovalent et d'un trivalent, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dont la synthèse est reportée par SERENA *et al.*⁵⁹ par voie hydrothermale à 130°C, et POEPELMEIR⁶⁰, à température ambiante. D'autre part, TAYLOR⁶¹ reporte deux composés résultant de la combinaison d'un divalent et d'un tétravalent, Co-Si et Co-Ti, mais depuis aucun travail n'a apporté de confirmation sur la possibilité de préparer de telles phases. INTISSAR *et al.* ont reporté l'association d'un cation divalent, Co^{2+} , d'un trivalent Al^{3+} et d'un tétravalent Sn^{4+} par coprécipitation classique⁶² ainsi que celle de cations trivalents Fe^{3+} dans une matrice de type $[\text{Co}_2\text{Al-Cl}]$.⁶³ L'incorporation des cations tétravalents comme Ti^{4+} dans une matrice de type $[\text{Co-Al}]$ a été également étudiée en utilisant la diffraction et l'absorption des rayons X.⁶⁴ Dans tous les cas, il est apparu que le cation tétravalent (Ti, Sn ou Zr) n'était pas présent en substitution dans le feuillet mais plutôt à la surface des plaquettes

⁵³ FERNON, V., VICHOT, A., COLOMBET, P., VAN DAMME, H., BEGUIN, F. Materials Science Forum, 152-153, 335 (1994)

⁵⁴ DRITS, A., SOKOLOVA, T.N, SOKOLOVA, G.V, CHERKASHIN, V.I. Clays clay Miner., 35, 401 (1987)

⁵⁵ MIYATA, S., KUMARA T., Chem. Letters, 843 (1973)

⁵⁶ BAO, Y., LI, L., MU, S., XIONG, D, FU, G. ; FENG, S., XU, R. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 17 (3), 355 (1996)

⁵⁷ ROUSSELOT, I., TAVIOT-GUEHO, C., LEROUX, F., LEONE, P., PALVADEAU, P., BESSE, J-P., Journal of Solid State Chemistry 167, 137-144 (2002)

⁵⁸ SEGNI, R., ALLALI, N., VIEILLE, L., TAVIOT-GUEHO, C., LEROUX, F., Journal of Physics and Chemistry of Solids 67, 1043-1047 (2006)

^{59, 39} SERNA, C.J., RENDON, J.L., IGLESIAS, J.E., Clays Clay Miner., 30, 180 (1980)

⁶⁰ POEPELMEIR, K.R., CHIANG, C.K., KIPP, D.O., Inorg. Chem., 26,3297 (1987)

⁶¹ TAYLOR, R.M., Clay Minerals, 19, 591 (1984)

⁶² INTISSAR, M., JUMAS, J-C., BESSE, J-P, LEROUX, F., Chem. Mater., 15, 4625-4632 (2003)

⁶³ INTISSAR, M., SEGNI, R., PAYEN, C., BESSE, J-P., LEROUX, F., Journal of Solid State Chemistry 167, 508-516 (2002)

⁶⁴ INTISSAR, M., HOLLER, S., MALHERBE, F., BESSE, J-P., LEROUX, F., Journal of Physics and Chemistry of solids 65, 453-457 (2004)

HDL sous la forme d'oxyde amorphe. Ces ségrégations de phases ont même pu être mises directement en évidence par une analyse couplée MET-EDX.⁶⁵

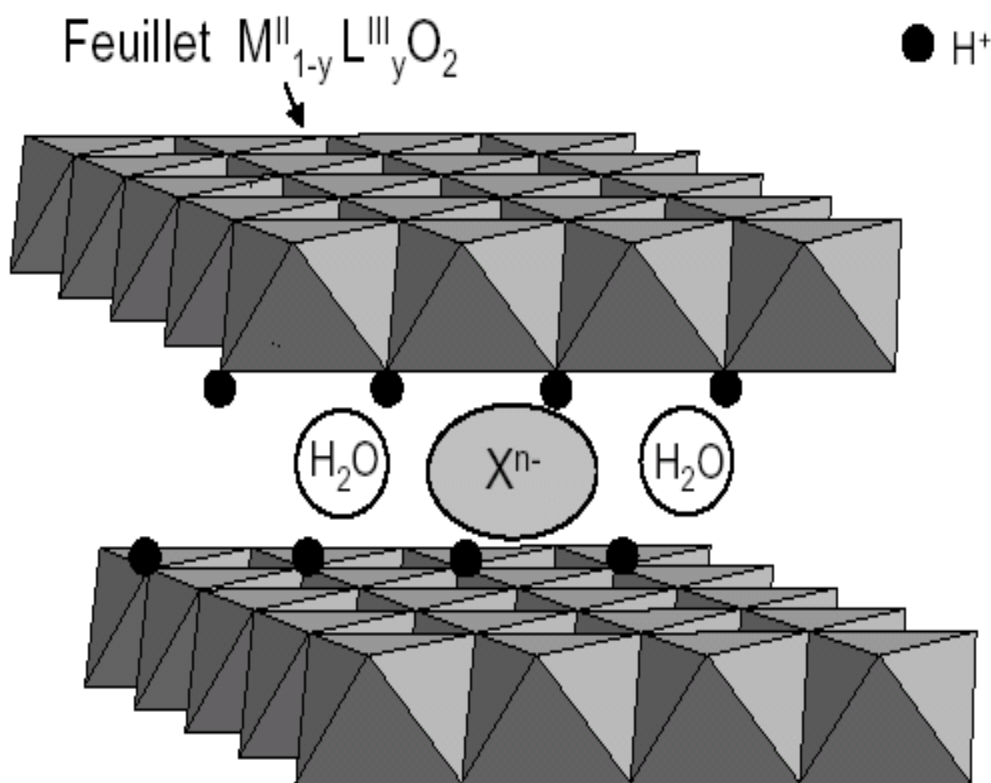


Fig. 3 : Représentation schématique de la structure d'une phase HDL.

b. L'espace interfeuille

Dans l'espace interfoliaire délimité par les empilements des feuillets hydroxylés, sont présents des molécules d'eau et des anions, et parfois même des cations alcalins. Les premières études structurales par diffraction des rayons X sur monocristal^{66, 46, 48, 67}, la diffraction sur poudre^{68, 69}, la RMN^{70, 71} et l'EXAFS⁷², montrent que l'agencement des espèces occupant cet espace se

⁶⁵ INTISSAR, M., MALHERBE, F., PREVOT, V., LEROUX, F., Journal of Colloid and Interface Science 299, 747-753 (2006)

⁶⁶ ALLMANN, R., Acta Cryst., B24, 972 (1968)

⁴⁶ INGRAM, L., TAYLOR, H.F.W., Miner. Mag., 36, 465 (1967)

⁴⁸ TAYLOR, H.F.W., Miner. Mag., 39, 377 (1973)

⁶⁷ ALLMANN, R., N. Jb. Miner. Mh., 552 (1969)

⁶⁸ THEVENOT, F., Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont- Ferrand (1989)

⁶⁹ DE ROY, A., Thèse d'Etat, Université Clermont-Ferrand II (1990)

⁷⁰ VAN DER POL, A., MOJET, B.L., VAN DE VEN, E., DE BOER, E. J. Phys. Chem., 98, 4050 (1994)

réalise d'une manière plutôt désordonnée. En ce qui concerne la nature de l'anion qui servira à compenser la charge positive des feuillets brucitique, il n'y a pratiquement aucune restriction, sous réserve de l'obtention de phases pures bien cristallisées. En effet, il est généralement constaté que l'état de cristallinité final d'un composé HDL est fortement dépendant du type d'anion se trouvant dans l'espace interlamellaire.

Les travaux de ENNADI *et al.*⁷³ font état de résultats très intéressants obtenus sur des phases [Zn-Cr-SO₄]. Ces phases obtenues par coprécipitation directe montrent l'apparition de raies de structure due aux espèces interlamellaire. Il est notamment démontré qu'un lavage peu intensif favorise la présence de sodium dans le domaine interlamellaire. Ces ions se trouvent ensuite solvatés par six molécules d'eau et occupent des sites cristallographiques préférentiels. La conséquence directe sur la structure est que ces espèces solvatées imposent alors une distribution ordonnée des autres espèces, d'où l'apparition des raies supplémentaires indiquant une sur-structure. De même, DEPEGE *et al.*⁷⁴ constatent la présence de raies de sur-structure dans des phases [Zn-Cr-SiO₄], l'anion (SiO₄)⁴⁻ semble imposer lui aussi un ordre dans le domaine interfeuillelet.

Contrairement à ce que l'on peut constater dans les argiles cationiques, telles que la vermiculite et la montmorillonite, les hydroxydes doubles lamellaires ne présentent pas de propriétés de gonflement très importantes. Ceci est attribué à leur forte densité de charge bien supérieure à celles des argiles cationiques. Toutefois, ROSS et KODAMA⁷⁵ ont observé une variation de la distance interlamellaire de phases [Mg-Al-CO₃] avec le taux d'hydratation. Ces travaux leur permirent notamment de conclure qu'une distance de 7,9 Å représente la phase la plus saturée en eau de cristallisation alors qu'une distance de 6,6 Å est attribuée à un matériau complètement déshydraté. D'autres résultats intéressants, reportés par BISH⁷⁶, montrent que des HDL sulfatés et chlorés peuvent être solvatés par l'éthylène glycol, le glycérol, *etc.* Par exemple, la distance interlamellaire d'un composé [Ni-Al-Cl] passe de 7,8 Å dans l'eau à 12,9 Å dans l'éthylène glycol. Cela démontre, également, la dépendance du paramètre cristallin *c* lié à l'empilement vis à vis de la nature du solvant.

⁷¹ DUPUIS, J., BATTUT, J.P., FAWAL, Z., HAJJIMOHAMAD, H., DE ROY, A., BESSE J.P. Solid State Ionics, 42, 255 (1990)

⁷² DE ROY, A., BESSE, J.P., BONDOT P., Mat. Res. Bull., 20, 1091 (1985)

⁷³ ENNADI, A., KHALDI, M., DE ROY, A., BESSE, J.P., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 244, 373 (1994)

⁷⁴ DEPEGE, C., EL METOUI, F.Z., FORANO, C., DE ROY, A., DUPUIS, J., BESSE, J.P. Chem. Mater., 8, 952 (1996)

⁷⁵ ROSS, G.J., KODAMA, H., Am. Miner., 1036 (1967)

⁷⁶ BISH, B.L., Bull. Mineral., 103, 170 (1980)

La variation de la distance interlamellaire des hydroxydes doubles lamellaires est donc tributaire de plusieurs facteurs, identiques à ceux impliqués dans le cas des argiles cationiques : la nature de l'anion échangeable présent entre les feuillets (charge, masse, structure), la nature du solvant (polarité, taille moléculaire) et de la densité de charge portée par le feuillet.

VI.3. Synthèse des composés (Méthodes de synthèse usuelles)

Elles sont principalement au nombre de trois, et sont résumées sur la Fig.4.⁷⁷ Les deux plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. Celle dite de reconstruction est moins courante.

VI.3.a Coprécipitation directe

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels apportés en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante ; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée.⁷⁸

La précipitation se réalise sous atmosphère exempte de CO₂, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certaines phases HDL ne peuvent être obtenues par coprécipitation ; cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution.⁷⁹ La préparation se réalise alors par d'autres voies, comme la réaction d'échange anionique.

VI.3.b Echange anionique

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, ou autrement dit, la structure iono-covalente des feuillets est conservée, les liaisons plus faibles anions/feuillets sont elles changées.

Pour réaliser l'échange, le matériau HDL précurseur contenant généralement des ions chlorure ou nitrate est placé en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Le pH est ensuite ajusté et l'ensemble est maintenu sous agitation. Il faut également opérer à

⁷⁷ CARLINO, S., Solid State Ionics, 98, 73 (1997)

⁷⁸ DE ROY, A., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 311, 173 (1998)

⁷⁹ INTORRE, B. I., MARTELL, A. E., J. Am. Chem. Soc., 82, 358 (1960)

l'abri du CO_2 de l'air, en effet les anions carbonate s'intercalent préférentiellement⁸⁰, puis sont difficilement échangeables.

Il est à noter que les échanges se réalisent plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- .⁸⁰

Cette affinité diminue en effet dans la série : $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$

VI.3.c Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet mémoire » des HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination. Pour la phase MgAl-CO_3 , CARLINO⁷⁷ préconise une calcination lente avec une montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée.

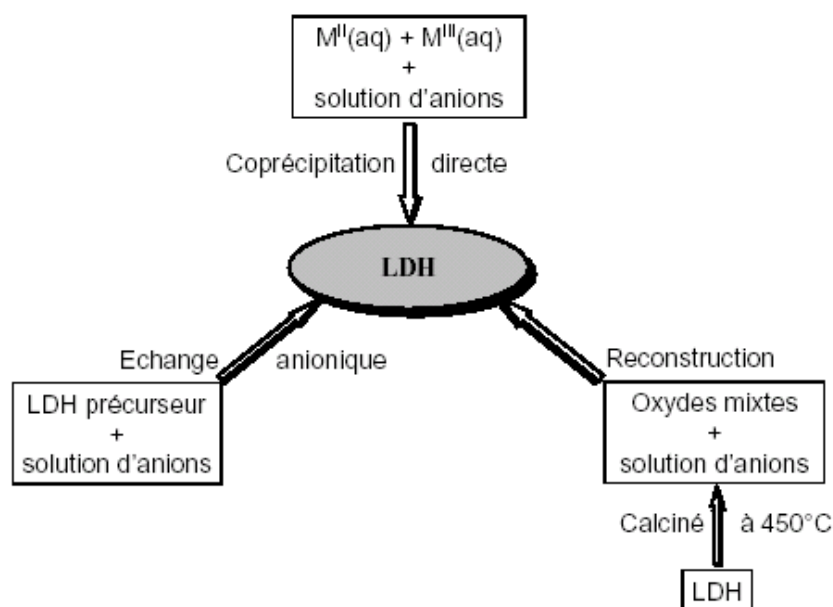


Fig.4 : Méthodes usuelles de synthèse des HDLs (d'après Carlino⁷⁷)

⁸⁰ MENDIBOURE, A., SCHÖLLHOM, R., Rev. Chim. Miner., 23, 819 (1986)

⁷⁷ CARLINO, S., Solid State Ionics, 98, 73 (1997)

VI.4. Applications des Hydroxydes doubles lamellaires

Les HDL, ou bien leur produit de décomposition thermique trouvent leur place dans beaucoup d'applications industrielles^{81, 82} (Fig.5) :

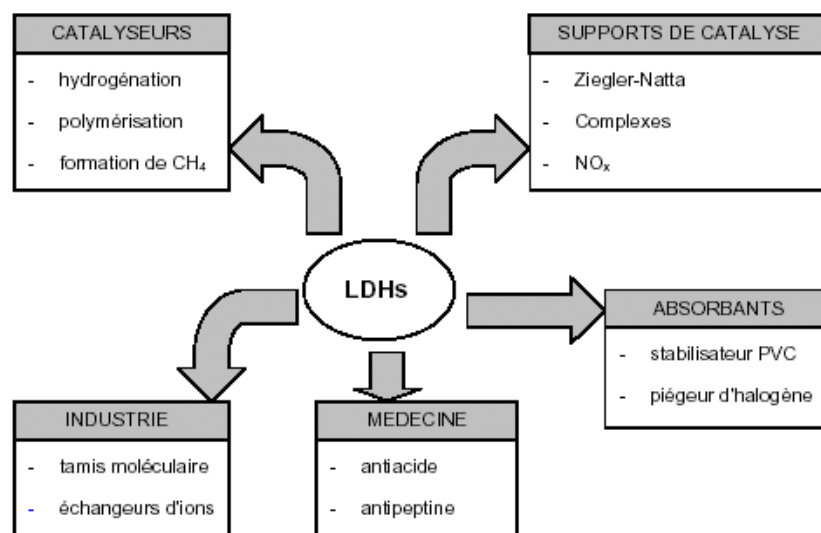


Fig.5 : Domaines d'application des HDL

Les composés utilisés en catalyse sont issus des HDL calcinés à plus ou moins haute température. Ils possèdent les propriétés suivantes⁸³ :

- basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.
- non stœchiométrie de phases spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase HDL de départ. Cet écart à la stœchiométrie est dû à un excès d'anions divalents par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle $M^{II}L^{III}_2O_4$.
- formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifiques généralement plus élevée que ceux préparés par voie céramique directe.
- la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler.

⁸¹ CANAVI, F., TRIFIRO, F., VACCARI, A., Catal. Today, 11, 173 (1991)

⁸² VACCARI, A., Catal. Today, 41, 53 (1998)

⁸³ SWAMY, C. S., KANNAN, S., VELU, S., in Main Group Elements and Their Compounds, Narosa Publishing House, New Delhi (1996)

Par exemple, l'intercalation dans les HDL de molécules électroactives comme, les anthraquinones, les métalloporphyrines ou les phtalocyanines, permet d'envisager des applications en catalyse supportée⁸⁴ ou en électrocatalyse comme électrodes modifiées.⁸⁵

Des phases Mg-Al calcinées sont utilisées comme support de métaux de transition pour la réduction catalytique sélective de NO par NH₃⁸⁶ et la déshydrogénation du *n*-butane.⁸⁷ Les phases non calcinées peuvent être utilisées comme catalyseurs par exemple de l'époxydation du styrène (Mg-Al)⁸⁸, de la condensation de Knoevenagel (Ni-Al)⁸⁹, ou bien de l'hydroxylation du phénol (Co-Ni-Al).⁹⁰

Des phases HDL de caractère basique sont utilisées comme agents antiacides et antipepsines dans le domaine médical surtout dans le traitement de l'ulcère gastrique.^{91, 92}

Il convient de noter les travaux récents focalisés sur l'intercalation de biomolécules sensibles à l'environnement comme les porphyrines⁹³, vitamines⁹⁴, amino-acides⁹⁵ ou des acides gras⁹⁶ dans une matrice HDL avant d'être insérées dans le corps. Cette technique a été utilisée dans le cas de l'anti-inflammatoire ibuprofène, intercalé dans une phase MgAlCl pour le stabiliser et permettre une diffusion de manière contrôlée, afin de limiter les effets secondaires.⁹⁷

Dans un autre domaine d'applications, celui de l'optique et de la protection UV, des phases hybrides Zn-Al intercalées par 4,4'-diaminostilbène-2,2'-acide disulfonique recouvertes de

⁸⁴ PASEL, J., KABNER, P., MONTANARI, B., GAZZANO, M., VACCARI, A., MAKOWSKI, W., LOJEWSKI, T., DZIEMBAJ, R., PAPP, H., Appl. Catal., B18, 199 (1998). GANDAO, Z., COQ, B., DE MENORVAL, L. C., TICHIT, D., Appl. Catal., A147, 395 (1996)

⁸⁵ ITAYA, K., HSIEN-CHANG, C., UCHIDA, I., Inorg. Chem., 1987, 26, 624. THERIAS, S., MOUSTY, C., Applied Clay Sci., 10, 147 (1995)

⁸⁶ PASEL, J., KAZNER, P., MONTANARI, B., GAZZANO, M., VACCARI, A., MAKOWSKI, W., LOJEWSKI, T., DZIEMBAJ, H., R. and Papp. Appl Catal B, 18, 199–213 (1998)

⁸⁷ LÓPEZ NIETO, J. M., DEJOZ, A., VAZQUEZ, M. I. Applied Catalysis A, 132, 41–59 (1995)

⁸⁸ KIRM, I., MEDINA, F., RODRIGUEZ, X., CESTEROS, Y., SALAGRE, P., SUEIRAS, J. Applied Catalysis A: General, 272(1), 175–185 (2004)

⁸⁹ COSTANTINO, U., CURINI, M., MONTANARI, F., NOCCHETTI, M., ROSATI, O., J. Mol. Catal. A: Chem., 195(1), 245–252 (2003)

⁹⁰ V. RIVES, O. PRIETO, A. DUBEY, AND S. KANNAN., J. Catal., 220(1), 161–171 (2003)

⁹¹ MIYATA, S., Kagaku Gijyutsushi MOL., 15(10), 32–37 (1977)

⁹² PLAYLE, A. C., GUNNING, S. R., LLEWELLYN, A. F., Pharmaceutica Acta Helvetiae, 49(9-10), 298–302 (1974)

⁹³ ROBINS, D. S., DUTTA, P. K., Langmuir, 12, 402 (1996)

⁹⁴ HWANG, S.-H., HAN, Y.-S., CHOY, J.-H., Bull. Korean Chem. Soc., 22, 1019 (2001)

⁹⁵ WHILTON, N. T., VICKERS, P. J., MANN, S., J. Mater. Chem., 7, 1623 (1997) AISAWA, S., TAKAHASHI, W., OGASAWARA, W., UMETSU, Y., NARITA, E., J. Solid State Chem., 162, 52 (2001)

⁹⁶ BORJA, M., DUTTA, P. K., J. Phys. Chem., 96, 5434 (1992)

⁹⁷ AMBROGI, G., ANDFARDELLA, V., GRANDOLINI, G., PERIOLI, L., Int. J. Pharm., 220, 23–32 (2001)

silice présentent de bonnes propriétés comme filtres UV, la composition ainsi formée est appropriée pour la formulation de crèmes solaires.^{98, 99}

En raison de leur structure ouverte, les HDL peuvent agir comme hôtes de biomolécules anioniques (ADN, ATP, acides aminés...). CHOY *et al.* ont réussi à immobiliser des fragments d'ADN dans les hydroxydes doubles lamellaires dans l'idée d'élaborer des matériaux vecteurs de gène pour la thérapie génique par simple échange anionique.^{100, 101}

Les HDLs sont également des matrices intéressantes pour la restauration environnementale à cause de leur propriété d'échange anionique et l'importante charge de surface des feuillets ; elles sont utilisées pour le piégeage de différentes espèces comme les phosphates, les colorants, les pesticides et beaucoup d'autres polluants.¹⁰²

Comme ces matériaux possèdent une conduction protonique élevée, ils ont été utilisés comme électrolytes et conducteurs protoniques.^{103, 104, 105}

Des chercheurs étudient aussi la photostabilité de molécules organiques photoactives une fois confinées entre les feuillets de l'HDL.¹⁰⁶ Par exemple, TAGAYA *et al.* remarquent que la molécule de spiropyrane est plus stable après excitation UV dans l'HDL que dans une matrice polymère.

VII. Nanocomposites à base d'argile anionique HDL dans une matrice polymère :

La fabrication de nanocomposites utilisant des argiles anioniques se réalise en deux étapes :

- modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères. Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères (mis à part les polymères hydrosolubles).

L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange d'anions dans l'espace entre les deux couches: en insérant un anion de taille plus importante,

⁹⁸ EL-TONI, A. M., YIN, S., SATO, T., J. Solid State Chem., 177(9), 3197–32 (2004)

⁹⁹ JIAO, Q. Z., ZHAO, Y., XIE, H., EVANS, D. G., DUAN, X., Chin. J. Appl. Chem 19, 1011 (2002)

¹⁰⁰ CHOY, J. H., KWAK, S. Y., JEONG, Y. J., PARK, J. S., Angew. Chem. Int. Ed., 39(22), 4041–4045 (2000)

¹⁰¹ DESIGAUX, L., BEN BELKACEM, M., RICHARD, P., CELLIER, J., LEONE, P., CARIO, L., LEROUX, F., TAVIOT-GUEHO, C., PITARD, B., Nano Lett., 6(2), 199–204 (2006)

¹⁰² FORANO, C., Clay Surfaces – Fundamentals and Applications, WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K.G., Elsevier Academic Press, pages 425–458 (2004)

¹⁰³ DE ROY, A., BESSE, J.-P., BONDOT, P., Mater. Res. Bull., 20(9), 1091–1098 (1985)

¹⁰⁴ DE ROY, A., BESSE, J.-P., Solid State Ionics, 35(1-2), 35–43 (1989)

¹⁰⁵ Lal, M., Howe, A. T., J. Solid State Chem., 39(3), 368–376 (1981)

¹⁰⁶ TAGAYA, H., OGATA, A., KUWAHARA, T., KARASU, M., KADOKAWA, J., CHIBA, K., Microporous Mater., 7, 151 (1996)

la distance entre les deux couches augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile. Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange anionique de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche anionique, la polarité du milieu réactif. Cette étape de pré-traitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.

Il est également possible d'envisager l'intercalation de l'argile modifiée par un polymère. Le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou bien de monomère (*charge réactive*), ces derniers pouvant polymériser *in-situ* pour aboutir au matériau nanocomposite hybride HDL organique/inorganique final.

VII.1. Stratégie d'incorporation des polymères dans l'HDL :

Dans cette section, on considère les différents itinéraires de synthèses qui ont été utilisés pour incorporer des polymères dans les phases HDL. Comme évoqué précédemment, les HDL sont formés par l'empilement successif de deux entités faiblement liées : une couche d'hydroxyde en métaux avec une charge positive maintenue par des forces covalentes suivie d'un espace interlamellaire composé d'espèces anioniques facilement échangeables entourées par des molécules d'eau. La structure HDL peut ainsi contenir de nombreux cations dans la couche d'hydroxyde mais aussi divers anions dans l'espace interlamellaire.

Les couches d'HDL sont constituées de couches d'octaèdre qui sont plus flexibles que d'autres couches bidimensionnelles telles les couches de silicates. Finalement, les procédures de synthèse offrent de nombreux paramètres afin d'accorder au mieux les propriétés physico-chimiques. Une large variété de systèmes polymère/HDL peut ainsi être obtenue en changeant les composants des lamelles et l'anion intercalé. Les nanocomposites mentionnés ci-après sont répertoriés dans le tableau 2.

Il convient de rappeler que ces édifices HDL organique inorganique sont des matériaux hybrides, généralement de classe I, et non des nanocomposites au sens strict du terme. En effet même si cette terminologie est facilement interchangeable en langue anglaise, nous préférons utiliser le terme nanocomposite pour les systèmes polymère-charge, le mot « matériau hybride » est alors réservé au « sandwich » lamellaire organique-inorganique.

Trois stratégies peuvent être utilisées d'après SCHÖLLHORN et *al.*¹⁰⁷ et reprises par LEROUX et BESSE¹⁰⁸ pour l'obtention de phases hybrides. Ces stratégies sont illustrées sur la figure 6.

¹⁰⁷ SCHÖLLHORN, R., Chem. Mater., 8, 1747 (1996)

¹⁰⁸ LEROUX, F., BESSE, JP., Chem. Mater., 13, 3507, (2001)

(a) polymérisation in situ : le monomère liquide ou en solution migre vers l'espace interlamellaire entre les couches d'HDL, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les couches.

(a2) cette méthode consiste à intercaler un tensio-actif afin d'augmenter la distance interlamellaire avant l'intercalation du monomère.

(b1) utilisation de solvants polaires: l'HDL est mélangé à un solvant (toluène par exemple). On ajoute ensuite à la solution le polymère (dissout également dans ce dernier) qui peut ensuite s'intercaler entre les lamelles de l'argile. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide. Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité, mais présente l'inconvénient d'utiliser de grandes quantités de solvants.

(b2) la possibilité décrite en b2 est la même que celle en a2, elle utilise la méthode dite de « guest displacement », mais en considérant cette fois le polymère au lieu du monomère.

(c) réempilement de feuillets minéraux après exfoliation dans une solution macromoléculaire.

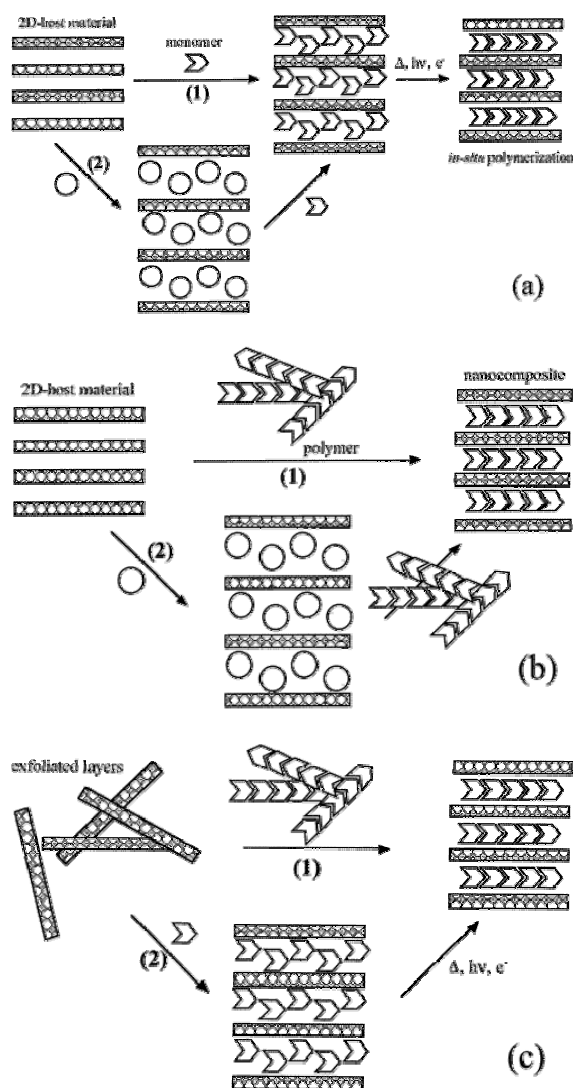


Fig. 6 : Stratégie d'incorporation des polymères dans l'HDL

VIII. Assemblage organiques / inorganiques (polymère/HDL) :

Même si de nombreux travaux ont abordé l'intercalation de molécules organiques dans les HDL, les matériaux hybrides polymère-HDL ont été, quant à eux, relativement peu étudiés. Ceci s'explique peut être par le fait que les matériaux HDL ne possèdent pas de pouvoir oxydant suffisant pour mettre en jeu le processus d'intercalation-polymérisation des monomères organiques. Les composés HDL sont instables à pH acides, et présentent une forte affinité anionique, l'utilisation d'un agent oxydant chimique, souvent acide, est alors impossible, elle provoquerait soit la destruction de la matrice ou bien l'intercalation du contre anion de l'agent oxydant par exemple Cl^- avec l'utilisation de $FeCl_3$ ou bien $S_2O_8^{2-}$ avec le peroxydisulfate d'ammonium. De plus, la forte capacité d'échange de ces matériaux rend leur

exfoliation difficile. Des travaux récents ont toutefois permis d'obtenir des solutions colloïdales stables.¹⁰⁹

En 1989, TANAKA *et al.* ont rapporté l'intercalation d'anions acrylate dans la matrice Mg-Al¹¹⁰. L'incorporation est réalisée par échange anionique, à partir de phases HDL contenant différents anions : CO₃²⁻, Cl⁻ ou NO₃⁻. La polymérisation des anions acrylate intercalés est ensuite provoquée par un traitement thermique à 80°C pendant 24 heures. La spectroscopie infra-rouge confirme la polymérisation par disparition de la bande de vibration de la liaison C=C.

Oriakhi et Lerner^{111, 112} ont, pour leur part, rapporté l'intercalation directe de différents polymères : le polyacrylate, le poly(vinylsulfonate) et le polystyrènesulfonate dans plusieurs phases HDL (Zn₂Al, Mg₂Al, Ca₂Al et Co₂Al).

* De nombreuses études sur l'insertion d'anions organiques dans le domaine interlamellaire des HDL sont reportées dans la littérature ; elles sont rassemblées de manière non exhaustive dans le tableau suivant^{110, 111, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129}

-
- ¹⁰⁹ ADACHI-PAGANO, M., FORANO, C., BESSE, J.-P., Chem. Com., 2000, 91. HIBINO, T., JONES, W., J. Mater. Chem., 11, 1321 (2001)
- ¹¹⁰ TANAKA, M., PARK, I.Y., KURODA, K., KATO, C., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 3442 (1989)
- ¹¹¹ ORIAKHI, CO., FAAR, IV., LERNER, MM., J. Mater. Chem., 6, 103 (1996)
- ¹¹² ORIAKHI, CO., FAAR, IV., LERNER, MM., Clays Clay Miner., 45, 194 (1997)
- ¹¹³ BANDOSZ, T.J., PUTYERA, K., JAGIELLO, J., Schwartz, J.A., Microporous Mater., 1, 73 (1993)
- ¹¹⁴ MESSERSMITH, P.B., et STUPP, S.I., Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 32, 536 (1991) ; MESSERSMITH, P. B., et STUPP, S.I., Chem. Mater., 7, 454 (1995)
- ¹¹⁵ CHOY, J.H., KWAK, S.Y., PARK, J.S., JEONG, Y.J., PORTIER, J., J. Am. Chem. Soc., 121, 1399 (1999)
- ¹¹⁶ CHALLIER, T., SLADE, R.C.T., J. Mater. Chem., 4, 367 (1994)
- ¹¹⁷ MOUJAHID, EL M., DUBOIS, M., BESSE, JP., LEROUX, F., Chem. Mater., 14, 3799 (2002)
- ¹¹⁸ ISUPOV, VP., CHPAKHINA, LE., OZEROVA, MA., KOSTROVSKY, VG., POLUBOYAROV, VA., Solid State Ionics, 141, 231 (2001)
- ¹¹⁹ LEROUX, F., BESSE, JP., Chem. Mater., 13, 3507, (2001)
- ¹²⁰ DREZDZON, MA., Inorg. Chem., 27, 4628 (1988)
- ¹²¹ KATO, C., KURODA, K., MISAWA, M., Clays Clay Miner., 27, 129 (1979)
- ¹²² REY, S., MERIDA-ROBLES, J., HAN, KS., GUERLOU-DEMOURGUES, L., DELMAS, C., DUGUET, E., Polym. Int., 48, 277 (1999)
- ¹²³ VAYSSE, C., GUERLOU-DEMOURGUES, L., DUGUET, E., DELMAS, C., Inorg. Chem., 42, 4559 (2003)
- ¹²⁴ LEROUX, F., ARANDA, P., BESSE, JP., RUIZ-HUITZKY, E., Eur. J. Inorg. Chem., 6, 1242 (2003)
- ¹²⁵ CHALLIER, T., SLADE, R. C. T., J. Mater. Chem., 4, 367 (1994)
- ¹²⁶ WHILTON, N. T., VICKERS, P. J., MANN, S., J. Mater. Chem. 7, 1623 (1997)
- ¹²⁷ SHOULDICE, G. T. D., CHOI, P. Y., KOENE, B. E., NAZAR, L. F., RUDIN, A., J. Polym. Sci., 33, 1409 (1995)
- ¹²⁸ WILSON, O. C., JR., OLORUNYOLEMI, T., JAWORSKI, A., BORUM, L., YOUNG, D., SIRIWAT, A., DICKENS, E., ORIAKHI, C., LERNER, M. M. Appl. Clay Sci, 15, 265 (1999)
- ¹²⁹ MOUJAHID, EL. M., LEROUX, F., DUBOIS, M., BESSE, J.-P., Chem. Mater. (2001)

Phase HDL	Polymère intercalé	Voie de synthèse	Réf.
Mg/Al	PA	a	110
	PSS		113
Ca/Al	PVA	b	114
Mg/Al Mg/Ca Mg/Co Zn/Al Zn/Cr	PA, PVS, PSS	a, b, c	111, 128
Mg/Al	ADN	Intercalation directe par échange	115
	PAs	a, b	126
	PS	a	127
Cu /Al	PANI	d	125
Cu /Cr	PANI	a	117,116
Li/Al ₂	PANI	a	118
Zn/Al	PSS	a, b, c	112,117, 119, 129
Mg/Al Co/Al Zn/Al	PA, PVS	b	120, 121
Ca/Al	PA, PVS, PSS	b	120
Ni/Fe	PA	a	110, 122
Mn/Ni Fe/Ni Co/Ni	PA	a	123
Zn/Cr Cu/Cr	PEG-DC PEG-AS	b, d	124

Polymère : (PA) poly(acrylate) ; (PSS) poly(styrène sulfonate) ; (PVA) poly(alcool vinylique) ; (PVS) poly(vinylsulfonate) ; (PANI) poly(aniline); (PEG-DC) poly(éthylène glycol) dicarboxylate; (PEG-AS) poly(éthylène glycol) alkyl (3-sulfopropyldiether) ; (PAs) poly(α,β -aspartate).

Voie de synthèse : a) Polymérisation in-situ de monomères intercalés, b) Intercalation directe du polymère préformé, c) Réempilement de feuillets minéraux sur le polymère, d) Méthode d'utilisation d'un solvant

Maintenant nous allons introduire les polymères HDL nanocomposites qui sont formés par la dispersion de matériaux HDL dans un polymère. Ces matériaux HDL peuvent être certains des édifices hybrides organiques inorganique discutés dans le paragraphe précédent.

Plusieurs propriétés sont recherchées dans les polymères nanocomposites. Nous en distinguerons principalement deux dans la suite, même si d'autres propriétés sont aussi recherchées. La première des propriétés est la performance des comportements mécaniques (a) qui comprennent les performances mécaniques liées au comportement à la rupture. La seconde propriété est celle inhérente aux propriétés thermiques (b) en vue d'application pour

la tenue au feu et du comportement d'ignifugation. Les études sur les nanocomposites /HDL sont plus rares que celles employant les smectites comme charge inorganique.

(a) Performances mécaniques et rhéologiques

A partir d'une étude sur un nanocomposite *PS/HDL*, il a été montré une amélioration remarquable sur la température de décomposition de nanocomposite de PS/HDL comparée au PS pur.¹³⁰

Pour les *nanocomposites PI et époxydes*, la tendance générale sera dessinée et comparée au smectite-type nanocomposites, même si les procédures synthétiques ne sont pas rigoureusement semblables entre les différents nanocomposites. Concernant les nanocomposites de poly(imide)[PI] HDL, la force d'élongation à la rupture est augmentée avec le contenu de HDL-aminobenzoïque (HDL-AB) et un maximum de 131 MPa est atteint avec 5 % en poids pour le nanocomposite HDL-AB/PI, qui est 43% plus élevé que le PI seul.¹³¹ La température de transition vitreuse T_g augmente avec le contenu de l'HDL-AB (T_g : 378 à 409 °C pour 10 wt% d'HDL), ceci doit être interprété par une restriction plus importante de la mobilité des chaînes de PI en présence des nanofeuillets HDL. Le module d'élasticité E' est augmenté de 2 à 3.5 GPa à 50°C quand le taux en charge HDL atteint 10 % en masse. Les nanofeuillets rigides de Mg/Al augmentent la rigidité du nanocomposite et la résistance thermique, alors que le coefficient de dilatation thermique diminue.

Des nanocomposites époxydes-HDL présentent des tendances semblables que celles des nanocomposites de *PI HDL* en termes de propriétés accrues par rapport au polymère seul.¹³²

Le module d'élasticité est aussi plus important pour le nanocomposite polymère *HDL/LLDPE* que pour le polymère LLDPE pur, et en augmentant légèrement la charge HDL leur valeur augmente particulièrement dans la zone terminale. Dans cette région, la diminution de l'exposant de relaxation n , $G' \sim \omega^n$, de 1,6 à 0,4 est liée à la formation d'un réseau structuré par l'intermédiaire de l'interaction entre les feuillets de l'HDL et les chaînes de polymère. En diminuant la charge jusqu'à 2%, le facteur de perte diminue d'une manière significative.¹³³

La dispersion des particules montre une tendance à former une structure d'association avec l'augmentation du taux de charge HDL. Les propriétés rhéologiques utilisant le régime de viscoélasticité linéaire et le domaine de cisaillement non linéaire pour les deux nanocomposites *LDPE/MgAl-LDH* et *HDPE-g-MAH/MgAl* ont été étudiées. Les polyoléfin

¹³⁰ QIU, L, QU, B., J. Colloid Interface Sci. , 301, 347 (2006)

¹³¹ HSUEH, H.-B., CHEN, C.-Y., Polymer 44, 1151 (2003)

¹³² HSUEH, H.-B., CHEN, C.-Y., Polymer 44, 5275 (2003)

¹³³ RENY COSTA, F., ABDEL-GOAD, M., WAGENKNECHT, U., HEINRICH, G., Polymer 46, 4447 (2005)

pures de LDPE **fondues** et de HDPE-g-MAH se comportent comme des liquides avec la diminution régulière de la viscosité et avec l'augmentation de la température, tandis qu'avec l'augmentation du taux d'HDL l'indice de pseudo-plasticité n et le module d'élasticité G' en fonction de fréquence montrent l'apparition d'un plateau dans la région à basse fréquence, ce qui est caractéristique pour les deux systèmes d'un passage d'un état **liquide** à un état **solide**.

Qualitativement, les comportements rhéologiques sont typiques de ceux reportés abondamment dans la littérature pour diverses nanocomposites polymères à base d'argile cationique. Par exemple, les particules dispersées d'HDL montrent des interactions fortes avec la matrice greffée anhydride maléique. L'indice de pseudo-plasticité n , a été progressivement augmenté par l'augmentation du taux de charge HDL en passant d'un état fluide newtonien où $n = 0$ à un état sol-gel où $n \neq 0$. Toutefois, l'indice de pseudo-plasticité n dans $|n^*| \sim \omega^n$ qui est lié au degré d'exfoliation des feuillets d'argile doit plutôt s'interpréter ici par la friction des particules.¹³⁴

Une analyse rhéologique a été réalisée sur le système *PE/HDL*. Les comportements des systèmes sont influencés par la nature d'agrégation des particules, particule-particule et interaction particule-polymère.

Pour révéler ces interactions et les relier à l'état de dispersion des particules dans le polymère, une étude de la réponse viscoélastique linéaire dans le régime d'écoulement (sous très faible contrainte de cisaillement) est réalisée.

Dans le régime de basse fréquence, le comportement **liquide** de polymère PE **fondu** est changé en comportement liquide-solide par addition d'HDL, en formant ainsi un plateau.¹³⁵

Avec l'accroissement de charge HDL, la force d'élongation a montré une tendance décroissante, associée à une forte diminution de l'élongation à la rupture. En effet, le compatibilisant utilisés dans le mélange (**masterbatch**), a un effet sur la détérioration de la force d'élongation. A 5% de charge, une transition d'un état fragile à un état cassant a été observée. Le rapport de durée du déplacement maximal et de la charge maximale (ductilité) diminue à plus haute charge. Ceci a été expliqué par les auteurs par le regroupement de plaquettes HDL, limitant ainsi la déformation plastique.

Le comportement de rupture de nanocomposite d'*HDL/PE* a été étudié en analysant le comportement à la rupture (EWF), avec un maximum dans le travail non essentiel de la rupture observé à 5 %. Différents taux de charge d'HDL ont montré l'amélioration de la

¹³⁴ RENY COSTA, F., WAGENKNECHT, U., JEHNICHEN, D., ABDEL-GOAD, M., and HEINRICH, G., Polymer 47, 1649 (2006)

¹³⁵ HEINRICH, G., RENY COSTA, F., ABDEL-GOAD, M., WAGENKNECHT, U., LAUKE, B., HÄRTEL, V., TSCHIMMEL, J., KLÜPPEL, M., SVISTKOV, A.L., Kautschuk Gummi Kunststoffe 58, 163 (2005)

résistance à la propagation de fissure par rapport au PE pure.

Quant à l'étude viscoélastique linéaire, les auteurs concluent que la transition vers un état cassant peut être attribuée à une mobilité réduite de chaînes de PE en raison d'une augmentation globale dans la région interfaciale.¹³⁶

Le module d'Young augmente avec l'augmentation de la charge d'HDL pouvant atteindre 20% en masse. Les auteurs expliquent la diminution du stress sur le rendement, la résistance et l'élongation à la rupture par la diminution de la cristallinité de LLDPE avec l'augmentation du chargement et / ou de certaines agrégations de nanofeuillets exfoliés.¹³⁷

La température de transition vitreuse T_g de nanocomposite exfolié PPC / MgAl / DS avec 1% OMgAl – HDL (charge modifiée) est supérieure de 10% par rapport au résine PPC pur, et la force d'élongation de nanocomposites était supérieure à celle de la résine pur PPC, tandis que l'élongation à la rupture a été fortement réduite. Une même tendance a été observée à partir du simple mélange entre PPC et la charge.¹³⁸ De même, le système PVA/HDL présente de forte amélioration mécanique par rapport au PVA seul.^{139, 140}

Les propriétés mécaniques de nanocomposite *HDL/PET* ont été renforcées. La force d'élongation correspondant a été augmentée avec une augmentation de la charge d'HDL, et le rendement de déformation s'explique par une meilleure adhérence entre la partie inorganique et celle organique de la phase. Une étude parallèle a été menée sur l'A-zéolite (2006). A partir des paramètres microstructuraux étudiés au cours de la cristallisation isotherme, la taille de la région amorphe est observée diminuée en raison de l'augmentation du site de nucléation à proximité des couches exfoliées d'HDL.¹⁴¹ Une autre étude réalisée sur le même nanocomposite montre l'amélioration de la cristallinité de PET avec l'augmentation du taux de charge d'HDL-DMSI.¹⁴² Les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques ont été étudiées pour les nanocomposites *HDL/PET* en utilisant le dodécylsulfate (DS), le dodécylbenzènesulfonate (DBS) et le octylsulfate (OS) comme compatibilisant pour l'HDL de type $[MgAlCO_3]$, ils ont remarqué l'amélioration des différentes propriétés de MgAlDS/PET par rapport aux polymère seul.¹⁴³

(b) Thermique (transitions de phase)

¹³⁶ RENY COSTA, F., SATAPATHY, B.K., WAGENKNECHT, U., WEIDISCH, R., HEINRICH, G., Eur. Polym. J. 42, 2140 (2006)

¹³⁷ CHEN, W., QU, B., J. Mater. Chem., 14, 1705 (2004)

¹³⁸ DU, L., QU, B., MENG, Y., ZHU, Q., Comp. Sci. Technol. 66, 913 (2006)

¹³⁹ LI, B., HU, Y., ZHANG, R., CHEN, Z., FAN, W., Mater. Res. Bul. 38, 1567 (2003)

¹⁴⁰ MESSERSMITH, P.B., STUPP, S.I., Chem. Mater., 7, 454 (1995)

¹⁴¹ LEE, W. D., SHIN, Y. H., IM, S. S., Polym. Mater. Sci. Eng. 94, 446 (2006)

¹⁴² LEE, W. D., IM, S. S., Journal of Polymer Science : Part B: Polymer Physics, 45, 28-40 (2007)

¹⁴³ LEE, W. D., IM, S. S., LIM, H-M., KIM, K-J., Polymer 47, 1364-1371 (2006)

CHUH-YUNG CHEN *et al.* ont rapporté l'augmentation importante de la température vitreuse T_g et des températures de décomposition de nanocomposite polymère de type HDL /10-undecanoate/PMMA par rapport au polymère PMMA. De même le module de tension des nanocomposites augmente d'une façon linéaire en fonction de la quantité de la charge HDL. Les auteurs ont montré aussi que les énergies d'activation de dégradation calculées par la méthode analytique d'Ozawa-Flynn sont plus hautes que celles du PMMA seul.¹⁴⁴

Ces exemples témoignent de l'opportunité importante qui s'ouvre pour les nanocomposites polymère-HDL. A la vue de l'amélioration des propriétés mécaniques (rhéologiques) souvent associée à un bon état de dispersion des matériaux HDL dans des matrices polymères, on peut très certainement envisager leur rôle pour des progrès technologiques et industriels, comparable à celui observé pour les nanocomposites préparés à partir d'argiles cationiques de type smectite. A ceci vient s'ajouter les propriétés particulières des HDL, à savoir leur grande diversité chimique et la présence de groupements hydroxyles en grand nombre pouvant intervenir de façon significative dans les propriétés mécaniques et d'ignifugation⁴.

L'étude bibliographique montre l'importance des charge HDL dans une matrice polymère pour améliorer les propriétés mécaniques et aussi souligne l'importance du compatibilisant utilisé jouant un rôle crucial sur les propriétés in fine des matériaux. En effet, le lien ou l'interaction entre le polymère et les feuillets HDL est assuré par le compatibilisant.

Dans notre étude, on a choisi trois compatibilisants différents pour suivre les changements au niveau des propriétés rhéologiques. Les trois compatibilisants sont des monomères tensio-actifs :

Le sulfopropylméthacrylate, noté SPMA, le 4[12(méthacryloylamino)dodecanoylamino] benzènesulfonate, noté MADABS et enfin le 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique, noté AMPS.

En ce qui concerne la fonction acrylate, TANAKA *et al.* ont rapporté sur des monomères à base d'acrylate, la possibilité d'obtenir un assemblage organique/inorganique par un échange d'une phase HDL nitrate avec les anions acrylates. Ces anions intercalés sont ensuite

¹⁴⁴ WANG, G.-A., WANG, C.-C., CHEN, C.-Y., Polymer Degrad. Stab. 91, 2443 (2006)

⁴ CAMINO, G., MAFFEZZOLI, A., BRAGLIA, M., DE LAZZARO, M., ZAMMARANO, M., Polymer Degrad. Stab. 74, 457-464 (2001)

polymérisés pour former un hydrotalcite contenant le poly(acrylate).¹⁴⁵ Les auteurs ont montré aussi l'influence des cations constituant l'HDL et le type de polymérisation utilisé.

Nous nous intéressons dans cette étude à l'incorporation du monomère tensio-actif à base d'acrylate dans l'espace interlamellaire de la structure HDL pour la rendre compatible et l'utiliser comme nanocharge dans une matrice de polymère. Au début des années 90, le groupe de Lagaly avait intensivement étudié l'incorporation des agents tensio-actifs anioniques et acides gras.¹⁴⁶ Selon la nature d'anions, on peut obtenir des films monomoléculaires d'une régularité élevée ou fortement inclinés de feuillets d'hydroxyles ou bien la formation de bicouches des molécules de tensio-actif dans l'espace interlamellaire de HDL. A notre connaissance c'est l'une des premières fois que des monomères tensio-actifs sont incorporés dans l'espace interlamellaire de phase HDL. En raison de son groupement fonctionnel sulfonate pouvant interagir avec les feuillets et sa fonction acrylate polymérisable afin d'augmenter les interactions possibles avec la matrice polymère, ces différents tensio-actifs ont été choisis.

SPMA a été employé comme comonomère pour la préparation des particules de latex du poly(styrène Co-butylacrylate) par polymérisation en émulsion, et les auteurs ont constaté que les diamètres de particules diminuent avec l'augmentation de la concentration de SPMA.¹⁴⁷

Une recherche intensive sur la synthèse de monomères sulfonate contenant des dérivés acrylamide par l'intermédiaire de la réaction de Ritter est décrite dans la littérature.¹⁴⁸ En effet, le développement de monomère tel que l'acide sulfonique de 2 acrylamido-2-méthyl (AMPS) se révèle extrêmement intéressant dans la homo- et co-polymérisation du fait de sa réactivité pouvant ainsi remplacer d'autres monomères.

Les acides d'acrylamidoalcanesulfoniques sont des monomères commercialement importants en tant que résines d'échange ionique, dispersants, adhésif et épaississants.¹⁴⁹

Parmi eux, Poly(AMPS) est un conducteur protonique.¹⁵⁰ Il possède une distribution de masse moléculaire uniforme, et est employé comme séparateur dans l'isotachophorèse pour la séparation des biomolécules en raison de l'effet de leur gradient de force sous champ

¹⁴⁵ TANAKA, M.; PARK, I. Y.; KURODA, K.; KATO, C. Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 3442(1989)

¹⁴⁶ KOPKA, H.; BENEKE, K.; LAGALY, G., J. Colloid Interface Sci., 123, 427(1988) . MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G., *Inorg. Chem.*, 29, 5207(1990)

¹⁴⁷ ANDRE', A.; HENRY, F. Colloid Polym. Sci., 276, 1061(1998)

¹⁴⁸ BORTEL, E., Synthetic water-soluble polymers in Handbook of Thermoplastics ed. by O. Olabisi, M. Dekker Inc., 291-329 (1997)

¹⁴⁹ QUINN, R.E., BURK, W.M., US Patent 6448347

¹⁵⁰ QIAO, J., HAMAYA, T., OKADA, T., Polymer, 46, 10809 (2005)

électrique.¹⁵¹ L'utilisation de Poly(AMPS) converti en sel de lithium dans le cas des fluides électro-rhéologiques sont des suspensions composées de particules électriquement polarisables. Ils présentent une stabilité colloïdale importante dans l'huile de silicone.¹⁵²

La polymérisation induite par laser pulsée de AMPS a été ainsi étudié pour comprendre la polymérisation radicalaire et ses mécanismes, en particulier sur les coefficients de taux d'arrêt et de propagation et sa dépendance avec la longueur de chaîne. Les polymérisations sont chimiquement initiées dans ce cas par le peroxydisulfate de sodium.¹⁵³

Ainsi, des polymères hydrosolubles ont la capacité de chélater des ions métalliques dans une membrane d'ultra-filtration et sont appelés « polychelatogènes ». Le copolymère poly(AMPS)-co-poly(acide méthacrylique) a été synthétisé par une polymérisation radicalaire en utilisant le peroxydisulfate à 70°C. La capacité de chélater des ions a été également étudiée. Son effet avec l'augmentation du pH a été comparé par rapport aux homopolymères seuls.¹⁵⁴

D'autres exemples montrent que les hydrogels à base de Poly(AMPS) et acide hyaluronique formant des réseaux polymère interpénétrés présentent une rétraction significative dans un champ électrique appliqué.¹⁵⁵

Par exemple les hydrogels à base d'acrylamide et d'AMPS ont été formés en utilisant le N,N'-méthylènebis(acrylamide) comme réticulant. Les capacités de gonflement ont été étudiées dans l'eau et aussi dans une solution de NaCl en comparant leur équilibre de gonflement.¹⁵⁶

De nouveaux hydrogels à base de poly(N-vinyl-2-pyrrolidone/acide acrylique/AMPS) ont été préparés par traitement UV. Il a été ainsi montré que l'augmentation de capacité d'adsorption d'hydrogels varie avec l'augmentation du taux de AMPS dans la structure du gel résultant de l'incorporation des groupes acides spécifiques dans le réseau et aussi d'une capacité de gonflement plus élevée des gels.¹⁵⁷ Des hydrogels à base de AMPS ont été utilisés pour l'usage médical en employant le N,N'-méthylènebis(acrylamide) comme réticulant pour aboutir à un polymère absorbant fortement l'eau.¹⁵⁸

Le monomère tensio-actif est donc un monomère fortement acide pouvant former des matériaux hydrogels. Sa faible friction de surface lui offre la possibilité d'être utilisé dans des

¹⁵¹ BELLINI, M.P., MANCHESTER, K.L., Anal. Biochem., 268, 21 (1999)

¹⁵² ÜNAL, H. I., YILMAZ, H., J. Applied Polym. Sci. 86, 1106 (2002)

¹⁵³ BEUERMANN, S., BUBACK, M., HESSE, P., JUNKERS, T., LACIK, I., Macromolecules, 39, 509 (2006)

¹⁵⁴ RIVAS, B.L., MARTINEZ, E., PEREIRA, E., GECKELER, K.E., Polym. Int., 50, 456 (2001)

¹⁵⁵ KIM, S. J., LEE, C.K., KIM, S.I., J. Applied Polym. Sci., 92, 1731 (2004)

¹⁵⁶ OKAY, O., SARIISIK, S. B., ZOR, S. D., J. Applied Polym. Sci., 70, 567 (1998)

¹⁵⁷ YETIMOĞLU, E.K., KAHRAMAN, M.V., ERCAN, Ö.E., AKDEMİR, Z.S., APOHAN, N.K., Reactive Funct. Polym. 67, 451 (2007)

¹⁵⁸ NALAMPANG, K., SUEBSANIT, N., WITTHAYAPRAPAKORN, C., MOLLOY, R., Chiang Mai J. Sci. 34, 183 (2007)

applications biomédicales et notamment pour la production d'organes artificiels présentant une lubrification suffisante.¹⁵⁹

Dans un autre domaine, les copolymères de AMPS/N,N-diméthylacrylamide et AMPS/ N-tert-butylacrylamide (tBAA) ont été préparés et utilisés en tant qu'additif anionique et comme matériau de conduction protonique, respectivement.^{160, 161}

Il est à noter qu'une phase HDL/AMPS a déjà été reportée dans la littérature ; la phase hybride ZnAl/AMPS a été obtenue dans ce cas par coprécipitation, cependant ZnO et d'autres phases non identifiées ont été observées par diffraction des rayons X.¹⁶² Comme on le verra dans la suite, des composés monophasés HDL/AMPS ont pu être préparés par réaction d'échange.

L'utilisation de AMPS est justifiée par la possible polymérisation de la fonction acrylamide. En rendant organophile les plaquettes HDL, AMPS répond ainsi à notre approche de charge réactive.

Le monomère tensio-actif MADABS est, quant à lui, un produit non commercial et a été synthétisé à l'Institut Gerhardt de Montpellier dans l'équipe du CMOS dirigée par le professeur A. Vioux.

¹⁵⁹ GONG, J. P., KUROKAWA, T., NARITA, T., KAGATA, G., OSADA, Y., NISHIMURA, G., KINJO, M., J. AM. Chem. Soc., 123, 5582 (2001)

¹⁶⁰ PLANK, J., BRANDL, A., ZHAI, Y., FRANKE, A., J. Applied Polymer Sci., 102, 4341 (2006)

¹⁶¹ KARLSSON, L. E., WESSLÉN, B., JANNASCH, P., Electrochim. Acta, 47, 3269 (2002)

¹⁶² HUSSEIN, M.Z., SENG, H.K., J. Mater. Sci. Letters, 20, 1787 (2001)

Bibliographie :

- ¹ KOJIMA, Y., USUKI, A., KAWASUMI, M., OKADA, A., and FUKUSHIMA, Y., Mechanical properties of nylon 6 - clay hybrid. *J. Mater. Res.*, vol. 8 :p. 1185–1189 (1993)
- ² Etude prospective sur les nanomatériaux réalisée pour le compte du MINEFI – Développement et Conseil. *DIGITIP, SIMAP. Paris : DIGITIP*, Mai 2004, 112 p.
- ³ LEROUX, F., *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 6,303(2006)
- ⁴ CAMINO, G., MAFFEZZOLI, A., BRAGLIA, M., DE LAZZARO, M., ZAMMARANO, M., *Polymer Degrad. Stab.* 74, 457-464 (2001)
- ⁵ LEROUX, F., TAVIOT-GUEHO, C., *J. Mater. Chem.* 15, 3628-3642, (2005)
- ⁶ HIBINO, T., FORANO, C., LEROUX, F., TAVIOT-GUÉHO, C., *Clays Handbook* Ed. F. Bergaya, Theng and Lagaly, Chap. 13, Elsevier - ISBN 0-08-044183-1 (2006)
- ⁷ JOSE-YACAMAN ET AL., Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material, *Science* 273, 223-225 (1996)
- ⁸ PADOVANI S., ET AL. Copper in glazes of Renaissance luster pottery: nanoparticles, ions, and local environment, *Journal of Applied Physics* 93, 10058-10063 (2003)
- ⁹ BERTHELOT, J.M., *Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures.*
- ¹⁰ BOURGIGOT, S., VANDERHART, D.L., GILMAN, J.W., *Journal of Polymer Science: part B : Polymer Physics*, Vol. 41, N. 24, 3188-3213, December 15 (2003)
- ¹¹ KATO, C., KURODA, MISAHA, M., *Clays Clay Miner.* 27, 129 (1979)
- ¹² ZHENG, J., WILKIE, C-A., A carbocation substituted clay and its styrene nanocomposites., *Polymer Degradation and Stability* 83, 301-307(2004)
- ¹³ LERTWIMOLNUM, W., VERGNES, B., *Rhéologie*, Vol.5, 27-35 (2004)
- ¹⁴ XU, L., REEDER, S., THOPASRIDHARAN, M., REN, J., A SHIPP, D., KRISHNAMOORTI, R., *Nanotechnology*, 16 S514-S521 (2005)
- ¹⁵ CHEN, W., QU, B., *Polymer. Degrad. Stab.* 90, 162 (2005)
- ¹⁶ WANG, R. C., PINNAVAIA, T. J., *Chem. Mater.*, 10, 1820 (1998)
- ¹⁷ ISSHIDA, H., CAMPBELL, S., BLACKWELL, J., *Chem. Mater.* 12, 1260 (2000)
- ¹⁸ WANG, D., ZHU, J., YAO, Q., WILKIE, C. A., *Chem. Mater.* 14,3837 (2002)

- ¹⁹ QUI, L., CHEN, W., QU, B., Polymer Degrad. Stab. 87, 433 (2005)
- ²⁰ FU, X., QUTUBUDDIN, S., Polymer 42, 807 (2001)
- ²¹ LEU, C.-M., WU, Z.-W., WEI, K.-H, Chem. Mater. 14, 3016 (2002)
- ²² SOLIN, S. A., J. Mol. Catal., 27(1-2), 293–303 (1984)
- ²³ BISSESSUR, R., KANATZIDIS, M.G., SCHINDLER, J.L., et KANNEWURF, C.R., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1582 (1993)
- ²⁴ LEMMON, J.P., et LERNER, M.M., Solid State Commun., 94, 533 (1995)
- ²⁵ DIVIGALPITIYA, W.M.R., FRINDT, R.F., et MORRISON, S.R., J.Mater. Res., 6, 1103 (1991)
- ²⁶ KANATZIDIS, M.G., MARCY, H.O., MCCARTHY, W.J., KANNEWURF C.R., et MARKS, T.J., Solid State Ionics, 32/33, 594 (1989)
- ²⁷ RUIZ-HITZKY, E., ARANDA, P., et CASAL, B., J. Mater. Chem., 2, 581 (1992)
- ²⁸ LIU, Y.J., DEGROOT, D.C., SCHINDLER, J.L., KANNEWURF C.R., et KANATZIDIS, M.G., Adv. Mater., 5, 369 (1993)
- ²⁹ KANATZIDIS, M.G., et WU, C.G., J. Am. Chem. Soc., 111, 4139 (1989)
- ³⁰ NAZAR, L.F., WU, H., et POWER, W.P., J.Mater. Chem., 5, 1985 (1995)
- ³¹ BISSESSUR, R., DEGROOT, D.C., SCHINDLER, J.L., KANNEWURF, C.R., et KANATZIDIS, M.G., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 687 (1993)
- ³² ARANDA, P. et RUIZ-HITZKY, E., Chem. Mater., 4, 1395 (1992) ; RUIZ-HITZKY, E., Adv. Mater., 5, 335 (1993)
- ³³ DING, Y., JONES, D.J., MAIRELES TORRES, P., et ROZIERE, J., Chem. Mater., 7, 562 (1995)
- ³⁴ LIU, Y.J., et KANATZIDIS, M.G., Chem. Mater., 7, 1525 (1995)
- ³⁵ MEHROTRA, V. et GIANNELIS, E.P., Solid State Ionics, 51, 115 (1992)
- ³⁶ KINOMURA, N., TOYAMA, T., et KUMADA, N., Solid State Ionics, 78, 281 (1995)
- ³² ARANDA, P. et RUIZ-HITZKY, E., Chem. Mater., 4, 1395 (1992) ; RUIZ-HITZKY, E., Adv. Mater., 5, 335 (1993)
- ³⁷ BLUMSTEIN, A., J. Polym. Sci., 3, 2653 (1965)
- ³⁸ VAIA, R.A., ISHII, H. et GIANNELIS, E.P., Chem.Mater., 5, 1694 (1993)
- ³⁹ MANASSE, E., Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc Verb, 24, 92 (1915)
- ⁴⁰ AMINOFF, G., BROOME, B., Kungl. Sven. Vetensk Handl. 9, 3 (5),25 (1930)
- ⁴¹ FRONDEL, C., Am. Miner., 26,295 (1941)
- ⁴² FEITKNECHT, W., Z. Angew. Chem., 49, 24 (1936)
- ⁴³ FEITKNECHT, W., Helv. Chim. Acta, 25, 555 (1942)

- ⁴⁴ ALLMANN, R., Acta Cryst., B24, 972 (1968)
- ⁴⁵ ALLMANN, R., LOHSE, H.H., N. Jhb. Miner. Mh., 6, 161 (1966)
- ⁴⁶ INGRAM, L., TAYLOR, HFW, Miner. Mag., 36, 465 (1967)
- ⁴⁷ ALLMANN, R., JESPER, P., N. Jb. Miner. Mh., 12, 544 (1969)
- ⁴⁸ TAYLOR, H.F.W., Miner. Mag., 39, 377 (1973)
- ⁴⁹ ALLMANN, R., Chimia, 24, 99 (1970)
- ⁵⁰ ALLMANN, R., JESPER, P., N. Jb. Miner. Mh., 3, 136 (1977)
- ⁵¹ TERZIS, A., FILLIPAKIS, S., KUZEL, H.H, BURZLAFF, H., Z. Kristallogr., 181, 29 (1987)
- ⁵² AUER, S., PÖLLMAN, H., J. Solid State Chem., 109, 197 (1994)
- ⁵³ FERNON, V., VICHOT, A., COLOMBET, P., VAN DAMME, H., BEGUIN, F. Materials Science Forum, 152-153, 335 (1994)
- ⁵⁴ DRITS, A., SOKOLOVA, T.N, SOKOLOVA, G.V, CHERKASHIN, V.I. Clays clay Miner., 35, 401 (1987)
- ⁵⁵ MIYATA, S., KUMARA T., Chem. Letters, 843 (1973)
- ⁵⁶ BAO, Y., LI, L., MU, S., XIONG, D, FU, G. ; FENG, S., XU, R. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 17 (3), 355 (1996)
- ⁵⁷ ROUSSELOT, I., TAVIOT-GUEHO, C., LEROUX, F., LEONE, P., PALVADEAU, P., BESSE, J-P., Journal of Solid State Chemistry 167, 137-144 (2002)
- ⁵⁸ SEGNI, R., ALLALI, N., VIEILLE, L., TAVIOT-GUEHO, C., LEROUX, F., Journal of Physics and Chemistry of Solids 67, 1043-1047 (2006)
- ⁵⁹ ³⁹ SERNA, C.J., RENDON, J.L., IGLESIAS, J.E., Clays Clay Miner., 30, 180 (1980)
- ⁶⁰ POEPELMEIR, K.R., CHIANG, C.K., KIPP, D.O., Inorg. Chem., 26, 3297 (1987)
- ⁶¹ TAYLOR, R.M., Clay Minerals, 19, 591 (1984)
- ⁶² INTISSAR, M., JUMAS, J-C., BESSE, J-P, LEROUX, F., Chem. Mater., 15, 4625-4632 (2003)
- ⁶³ INTISSAR, M., SEGNI, R., PAYEN, C., BESSE, J-P., LEROUX, F., Journal of Solid State Chemistry 167, 508-516 (2002)
- ⁶⁴ INTISSAR, M., HOLLER, S., MALHERBE, F., BESSE, J-P., LEROUX, F., Journal of Physics and Chemistry of solids 65, 453-457 (2004)
- ⁶⁵ INTISSAR, M., MALHERBE, F., PREVOT, V., LEROUX, F., Journal of Colloid and Interface Science 299, 747-753 (2006)
- ⁶⁶ ALLMANN, R., Acta Cryst., B24, 972 (1968)
- ⁴⁶ INGRAM, L., TAYLOR, H.F.W., Miner. Mag., 36, 465 (1967)

- ⁴⁸ TAYLOR, H.F.W., Miner. Mag., 39, 377 (1973)
- ⁶⁷ ALLMANN, R., N. Jb. Miner. Mh., 552 (1969)
- ⁶⁸ THEVENOT, F., Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont- Ferrand (1989)
- ⁶⁹ DE ROY, A., Thèse d'Etat, Université Clermont-Ferrand II (1990)
- ⁷⁰ VAN DER POL, A., MOJET, B.L., VAN DE VEN, E., DE BOER, E. J. Phys. Chem., 98, 4050 (1994)
- ⁷¹ DUPUIS, J., BATTUT, J.P., FAWAL, Z., HAJJIMOHAMAD, H., DE ROY, A., BESSE J.P. Solid State Ionics, 42, 255 (1990)
- ⁷² DE ROY, A., BESSE, J.P., BONDOT P., Mat. Res. Bull., 20, 1091 (1985)
- ⁷³ ENNADI, A., KHALDI, M., DE ROY, A., BESSE, J.P., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 244, 373 (1994)
- ⁷⁴ DEPEGE, C., EL METOUI, F.Z., FORANO, C., DE ROY, A., DUPUIS, J., BESSE, J.P. Chem. Mater., 8, 952 (1996)
- ⁷⁵ ROSS, G.J., KODAMA, H., Am. Miner., 1036 (1967)
- ⁷⁶ BISH, B.L., Bull. Mineral., 103, 170 (1980)
- ⁷⁷ CARLINO, S., Solid State Ionics, 98, 73 (1997)
- ⁷⁸ DE ROY, A., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 311, 173 (1998)
- ⁷⁹ INTORRE, B. I., MARTELL, A. E., J. Am. Chem. Soc., 82, 358 (1960)
- ⁸⁰ MENDIBOURE, A., SCHÖLLHOM, R., Rev. Chim. Miner., 23, 819 (1986)
- ⁷⁷ CARLINO, S., Solid State Ionics, 98, 73 (1997)
- ⁸¹ CANAVI, F., TRIFIRO, F., VACCARI, A., Catal. Today, 11, 173 (1991)
- ⁸² VACCARI, A., Catal. Today, 41, 53 (1998)
- ⁸³ SWAMY, C. S., KANNAN, S., VELU, S., in Main Group Elements and Their Compounds, Narosa Publishing House, New Delhi (1996)
- ⁸⁴ PASEL, J., KABNER, P., MONTANARI, B., GAZZANO, M., VACCARI, A., MAKOWSKI, W., LOJEWSKI, T., DZIEMBAJ, R., PAPP, H., Appl. Catal., B18, 199 (1998). GANDAO, Z., COQ, B., DE MENORVAL, L. C., TICHIT, D., Appl. Catal., A147, 395 (1996)
- ⁸⁵ ITAYA, K., HSIEN-CHANG, C., UCHIDA, I., Inorg. Chem., 1987, 26, 624. THERIAS, S., MOUSTY, C., Applied Clay Sci., 10, 147 (1995)
- ⁸⁶ PASEL, J., KAZNER, P., MONTANARI, B., GAZZANO, M., VACCARI, A., MAKOWSKI, W., LOJEWSKI, T., DZIEMBAJ, H., R.and Papp. Appl Catal B,18, 199–213 (1998)
- ⁸⁷ LÒPEZ NIETO, J. M., DEJOZ, A.,VAZQUEZ, M. I. Applied Catalysis A,132, 41–59 (1995)
- ⁸⁸ KIRM, I., MEDINA, F., RODRIGUEZ, X., CESTEROS, Y., SALAGRE, P., SUEIRAS, J. Applied Catalysis A: General, 272(1), 175–185 (2004)

- ⁸⁹ COSTANTINO, U., CURINI, M., MONTANARI, F., NOCCHETTI, M., ROSATI, O., J. Mol. Catal. A: Chem., 195(1), 245–252 (2003)
- ⁹⁰ V. RIVES, O. PRIETO, A. DUBEY, AND S. KANNAN., J. Catal., 220(1), 161–171 (2003)
- ⁹¹ MIYATA, S., Kagaku Gijutsushi MOL, , 15(10), 32–37 (1977)
- ⁹² PLAYLE, A. C, GUNNING, S. R, LLEWELLYN, A. F., Pharmaceutica Acta Helvetiae, 49(9-10), 298–302 (1974)
- ⁹³ ROBINS, D. S., DUTTA, P.K., Langmuir, 12, 402 (1996)
- ⁹⁴ HWANG, S.-H., HAN, Y.-S., CHOY, J.-H., Bull. Korean Chem. Soc., 22, 1019 (2001)
- ⁹⁵ WHILTON, N. T., VICKERS, P. J., MANN, S., J. Mater. Chem., 7, 1623 (1997) AISAWA, S., TAKAHASHI, W., OGASAWARA, W., UMETSU, Y., NARITA, E., J. Solid State Chem., 162, 52 (2001)
- ⁹⁶ BORJA, M., DUTTA, P. K., J.Phys. Chem., 96, 5434 (1992)
- ⁹⁷ AMBROGI, G., ANDFARDELLA, V., GRANDOLINI, G., PERIOLI, L., Int. J. Pharm., 220, 23–32 (2001)
- ⁹⁸ EL-TONI, A. M., YIN, S., SATO, T., J. Solid State Chem., 177(9), 3197–32 (2004)
- ⁹⁹ JIAO, Q. Z., ZHAO, Y., XIE, H., EVANS, D. G., DUAN, X., Chin. J. Appl. Chem 19, 1011 (2002)
- ¹⁰⁰ CHOY, J. H, KWAK, S. Y., JEONG, Y. J., PARK, J. S., Angew. Chem. Int. Ed., 39(22), 4041–4045 (2000)
- ¹⁰¹ DESIGAUX, L., BEN BELKACEM, M., RICHARD, P., CELLIER, J., LEONE, P., CARIO, L., LEROUX, F., TAVIOT-GUEHO, C., PITARD, B., Nano Lett., 6(2), 199–204 (2006)
- ¹⁰² FORANO, C., Clay Surfaces – Fundamentals and Applications, WYPYCH, F., SATYANARAYANA, K.G., Elsevier Academic Press, pages 425–458 (2004)
- ¹⁰³ DE ROY, A., BESSE, J.-P., BONDOT, P., Mater. Res. Bull., 20(9), 1091–1098 (1985)
- ¹⁰⁴ DE ROY, A., BESSE, J.-P., Solid State Ionics, 35(1-2), 35–43 (1989)
- ¹⁰⁵ Lal, M., Howe, A. T., J. Solid State Chem., 39(3), 368–376 (1981)
- ¹⁰⁶ TAGAYA, H., OGATA, A., KUWAHARA, T., KARASU, M., KADOKAWA, J., CHIBA, K., Microporous Mater., 7, 151 (1996)
- ¹⁰⁷ SCHÖLLHORN, R., Chem. Mater., 8, 1747 (1996)
- ¹⁰⁸ LEROUX, F., BESSE, JP., Chem. Mater., 13, 3507, (2001)
- ¹⁰⁹ ADACHI-PAGANO, M., FORANO, C., BESSE, J.-P., Chem. Com., 2000, 91. HIBINO, T., JONES, W., J. Mater. Chem., 11, 1321 (2001)
- ¹¹⁰ TANAKA, M., PARK, I.Y., KURODA, K., KATO, C., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 3442 (1989)

- ¹¹¹ ORIAKHI, CO., FAAR, IV., LERNER, MM., J. Mater. Chem., 6, 103 (1996)
- ¹¹² ORIAKHI, CO., FAAR, IV., LERNER, MM., Clays Clay Miner., 45, 194 (1997)
- ¹¹³ BANDOSZ, T.J., PUTYERA, K., JAGIELLO, J., Schwartz, J.A., Microporous Mater., 1, 73 (1993)
- ¹¹⁴ MESSERSMITH, P.B., et STUPP, S.I., Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.), 32, 536 (1991) ; MESSERSMITH, P. B., et STUPP, S.I., Chem. Mater., 7, 454 (1995)
- ¹¹⁵ CHOY, J.H., KWAK, S.Y., PARK, J.S., JEONG, Y.J., PORTIER, J., J.Am. Chem. Soc., 121, 1399 (1999)
- ¹¹⁶ CHALLIER, T., SLADE, R.C.T., J. Mater Chem., 4, 367 (1994)
- ¹¹⁷ MOUJAHID, EL M., DUBOIS, M., BESSE, JP., LEROUX, F., Chem. Mater., 14, 3799 (2002)
- ¹¹⁸ ISUPOV, VP., CHPAKHINA, LE., OZEROVA, MA., KOSTROVSKY, VG., POLUBOYAROV, VA., Solid State Ionics, 141, 231 (2001)
- ¹¹⁹ LEROUX, F., BESSE, JP., Chem. Mater., 13, 3507, (2001)
- ¹²⁰ DREZDZON, MA., Inorg. Chem., 27, 4628 (1988)
- ¹²¹ KATO, C., KURODA, K., MISAWA, M., Clays Clay Miner., 27, 129 (1979)
- ¹²² REY, S., MERIDA-ROBLES, J., HAN, KS., GUERLOU-DEMOURGUES, L., DELMAS, C., DUGUET, E., Polym. Int., 48,277 (1999)
- ¹²³ VAYSSE, C., GUERLOU-DEMOURGUES, L., DUGUET, E., DELMAS, C., Inorg.Chem., 42, 4559 (2003)
- ¹²⁴ LEROUX, F., ARANDA, P., BESSE, JP., RUIZ-HUITZKY, E., Eur. J. Inorg. Chem., 6, 1242 (2003)
- ¹²⁵ CHALLIER, T., SLADE, R. C. T., J. Mater. Chem., 4, 367 (1994)
- ¹²⁶ WHILTON, N. T., VICKERS, P. J., MANN, S., J. Mater. Chem. 7, 1623 (1997)
- ¹²⁷ SHOULDICE, G. T. D., CHOI, P. Y., KOENE, B. E., NAZAR, L. F., RUDIN, A., J. Polym. Sci., 33, 1409 (1995)
- ¹²⁸ WILSON, O. C., JR., OLORUNYOLEMI, T., JAWORSKI, A., BORUM, L., YOUNG, D., SIRIWAT, A., DICKENS, E., ORIAKHI, C., LERNER, M. M. Appl. Clay Sci, 15, 265 (1999)
- ¹²⁹ MOUJAHID, EL. M., LEROUX, F., DUBOIS, M., BESSE, J.-P., Chem. Mater. (2001)
- ¹³⁰ QIU, L, QU, B., J. Colloid Interface Sci. , 301, 347 (2006)
- ¹³¹ HSUEH, H.-B., CHEN, C.-Y., Polymer 44, 1151 (2003)
- ¹³² HSUEH, H.-B., CHEN, C.-Y., Polymer 44, 5275 (2003)
- ¹³³ RENY COSTA, F., ABDEL-GOAD, M., WAGENKNECHT, U., HEINRICH, G., Polymer 46, 4447 (2005)

- ¹³⁴ RENY COSTA, F., WAGENKNECHT, U., JEHNICHEN, D., ABDEL-GOAD, M., and HEINRICH, G., Polymer 47, 1649 (2006)
- ¹³⁵ HEINRICH, G., RENY COSTA, F., ABDEL-GOAD, M., WAGENKNECHT, U., LAUKE, B., HÄRTEL, V., TSCHIMMEL, J., KLÜPPEL, M., SVISTKOV, A.L., Kautschuk Gummi Kunststoffe 58, 163 (2005)
- ¹³⁶ RENY COSTA, F., SATAPATHY, B.K., WAGENKNECHT, U., WEIDISCH, R., HEINRICH, G., Eur. Polym. J. 42, 2140 (2006)
- ¹³⁷ CHEN, W., QU, B., J. Mater. Chem., 14, 1705 (2004)
- ¹³⁸ DU, L., QU, B., MENG, Y., ZHU, Q., Comp. Sci. Technol. 66, 913 (2006)
- ¹³⁹ LI, B., HU, Y., ZHANG, R., CHEN, Z., FAN, W., Mater. Res. Bul. 38, 1567 (2003)
- ¹⁴⁰ MESSERSMITH, P.B., STUPP, S.I., Chem. Mater., 7, 454 (1995)
- ¹⁴¹ LEE, W. D., SHIN, Y. H., IM, S. S., Polym. Mater. Sci. Eng. 94, 446 (2006)
- ¹⁴² LEE, W. D., IM, S. S., Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 45, 28-40 (2007)
- ¹⁴³ LEE, W. D., IM, S. S., LIM, H-M., KIM, K-J., Polymer 47, 1364-1371 (2006)
- ¹⁴⁴ WANG, G.-A., WANG, C.-C., CHEN, C.-Y., Polymer Degrad. Stab. 91, 2443 (2006)
- ⁴ CAMINO, G., MAFFEZZOLI, A., BRAGLIA, M., DE LAZZARO, M., ZAMMARANO, M., Polymer Degrad. Stab. 74, 457-464 (2001)
- ¹⁴⁵ TANAKA, M.; PARK, I. Y.; KURODA, K.; KATO, C. Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 3442(1989)
- ¹⁴⁶ KOPKA, H.; BENEKE, K.; LAGALY, G., J. Colloid Interface Sci., 123, 427(1988) . MEYN, M.; BENEKE, K.; LAGALY, G., *Inorg. Chem.*, 29, 5207(1990)
- ¹⁴⁷ ANDRE´, A.; HENRY, F. Colloid Polym. Sci., 276, 1061(1998)
- ¹⁴⁸ BORTEL, E., Synthetic water-soluble polymers in Handbook of Thermoplastics ed. by O. Olabisi, M. Dekker Inc., 291-329 (1997)
- ¹⁴⁹ QUINN, R.E., BURK, W.M., US Patent 6448347
- ¹⁵⁰ QIAO, J., HAMAYA, T., OKADA, T., Polymer, 46, 10809 (2005)
- ¹⁵¹ BELLINI, M.P., MANCHESTER, K.L., Anal. Biochem., 268, 21 (1999)
- ¹⁵² ÜNAL, H. I., YILMAZ, H., J. Applied Polym. Sci. 86, 1106 (2002)
- ¹⁵³ BEUERMANN, S., BUBACK, M., HESSE, P., JUNKERS, T., LACIK, I., Macromolecules, 39, 509 (2006)
- ¹⁵⁴ RIVAS, B.L., MARTINEZ, E., PEREIRA, E., GECKELER, K.E., Polym. Int., 50, 456 (2001)
- ¹⁵⁵ KIM, S. J., LEE, C.K., KIM, S.I., J. Applied Polym. Sci., 92, 1731 (2004)
- ¹⁵⁶ OKAY, O., SARIISIK, S. B., ZOR, S. D., J. Applied Polym. Sci., 70, 567 (1998)

- ¹⁵⁷ YETIMOĞLU, E.K., KAHRAMAN, M.V., ERCAN, Ö.E., AKDEMİR, Z.S., APOHAN, N.K., Reactive Funct. Polym. 67, 451 (2007)
- ¹⁵⁸ NALAMPANG, K., SUEBSANIT, N., WITTHAYAPRAPAKORN, C., MOLLOY, R., Chiang Mai J. Sci. 34, 183 (2007)
- ¹⁵⁹ GONG, J. P., KUROKAWA, T., NARITA, T., KAGATA, G., OSADA, Y., NISHIMURA, G., KINJO, M., J. AM. Chem. Soc., 123, 5582 (2001)
- ¹⁶⁰ PLANK, J., BRANDL, A., ZHAI, Y., FRANKE, A., J. Applied Polymer Sci., 102, 4341 (2006)
- ¹⁶¹ KARLSSON, L. E., WESSLÉN, B., JANNASCH, P., Electrochim. Acta, 47, 3269 (2002)
- ¹⁶² HUSSEIN, M.Z., SENG, H.K., J. Mater. Sci. Letters, 20, 1787 (2001)

Chapitre I : Charge réactive

Table des matières

Introduction :	52
I. Préparation et caractérisation des phases hybrides	54
I.1. Synthèse par coprécipitation (SPMA et MADABS)	54
a. Protocole expérimental :	54
b. Etude par diffraction X :	55
c. Traitement thermique de l'hybride H(A) et H(B)	58
➤ Analyse thermique	60
➤ Analyses chimiques	61
d. Etude par spectroscopie infrarouge	62
e. Etude par spectroscopie RMN :	63
II. Synthèse par échange anionique (SPMA et AMPS)	65
II.1. Cas de SPMA :	65
a. Etude par spectroscopie RMN	66
b. DRX :	67
c. IR :	67
II.2. Cas d'AMPS :	68
a. DRX :	68
➤ Traitement thermique de l'hybride H(C)	70
a. Diffraction des rayons X :	70
b. Etude par spectroscopie RMN :	71
c. Etude par spectroscopie infrarouge	73
III. Comportement thermique des phases HDL [AMPS] :	82
IV. Evolution structurale en fonction de la température	84
V. Préparation des nanocomposites polymères	92
V.1. Techniques expérimentaux	92
V.2. Caractérisation des nanocomposites polymères	93
1-a. Diffraction des rayons X	93
1-b. IR :	94
1-c. Analyses chimiques	95
• Diffraction des rayons X	95
• IR :	96
2-a. Diffraction des rayons X	96
• Effet de la température de presse :	97

2-b.	IR :	98
3-a.	DRX	99
3-b.	IR :	100
VI.	Rhéologie :	100
1-	AMPS	101
2-	Cas de MADABS :	107
3-	Cas de SPMA :	111
VII.	Microscopie à transmission électronique : TEM	114
VIII.	Conclusion :	115

Introduction :

L'objet de ce chapitre est de décrire la méthodologie employée dans ce travail pour déterminer la structure des nanocomposites réalisés. Comme nous l'avons décrits dans l'étude bibliographique, la structure des nanocomposites réalisés à partir de nanocharges lamellaires est multi-échelle. La connaissance complète de cette structure passe donc par une combinaison de techniques d'analyse, allant de l'échelle de l'angström pour déterminer les distances interfoliaires à celle du micromètre pour caractériser la dispersion.

Nous avons vu par ailleurs que le comportement rhéologique dépend de la structuration des nanocharges dans le matériau, et certains auteurs relient l'évolution des propriétés rhéologiques à la structure des feuillets.^{1, 2, 3} Wagener *et al.* relient les pentes de la viscosité complexe à basse fréquence pour déterminer l'état de dispersion des feuillets, Ren *et al.* relient la fraction massique de nanocharges au seuil de percolation au nombre de feuillets moyen n_{per} contenus dans les particules percolantes. L'analyse du comportement rhéologique peut donc être considérée comme un outil d'analyse de la structure multi-échelle du matériau. On présente tout d'abord les différentes techniques d'analyse afin de caractériser les nanocharges dispersées dans une matrice polymère. La diffraction des rayons X (DRX) aux grands angles nous permet de mesurer la distance interlamellaire d_{001} . Lorsque les feuillets sont sous forme d'amas (structure microcomposite ou faiblement intercalée), le pic de diffraction généralement intense nous apporte une double information : sa position indique la distance interlamellaire et sa largeur à mi-hauteur la taille de l'amas diffractant. Il apparaît généralement des pics de diffraction d'ordre supérieur significatifs d'une organisation à plus grande échelle. La diffusion des rayons X aux angles faibles permet de mesurer la distance interlamellaire lorsqu'elle dépasse la fenêtre d'observation de la DRX ($\sim 50\text{\AA}$). La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'obtenir une image de la dispersion des feuillets au sein de la matrice polymère. Cette technique permet par différents grossissements de connaître les états de dispersion à différents échelles microscopiques. Enfin, l'analyse rhéologique du nanocomposite permet d'obtenir une analyse de l'ensemble de l'échantillon. Le comportement rhéologique obtenu est significatif de la dispersion globale des nanocharges dans le matériau et aussi des interactions entre les feuillets de nanocharge et les chaînes de polymère.

¹ LIM, Y.T., PARK, O.O., Macromolecular Rapid Communications, 21, 231-235 (2000)

² REN, J., SILVA, A.S., KRISHNAMOORTI, R., Macromolécules, 33, 3739-3746 (2000)

³ REICHTER, P., HOFFMANN, B., BOCK, T., THOMANN, R., MÜLHAUPT, R., FRIEDRICH, C., Macromolecular Rapid Communications, 22, 519-523 (2001)

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation des phases hybrides réactives formées à partir de l'incorporation de trois différents monomères tensio-actifs, tous trois présentant une tête sulfonate et une fonction polymérisable mais de longueur et de structure moléculaires différentes. Il s'agit de :

A_ le sulfopropylméthacrylate (SPMA)

B_ le 4[12(méthacryloylamino)dodecanoylamino]benzènesulfonate (MADABS)

C_ le 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique (AMPS)

A partir d'une matrice de type hydroxyde double lamellaire (HDL) de formulation chimique $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (notée par la suite par la formule abrégée $[\text{Zn}_2\text{-Al-Cl}]$ ou simplement Zn_2Al), les assemblages HDL inorganique organique sont préparés, les plaquettes HDL sont ainsi rendues organophiles et par conséquent les interactions avec la matrice polymères sont potentiellement augmentées. Les charges réactives étudiées dans ce chapitre sont les suivantes: H(A) : $\text{Zn}_2\text{Al/A}$; H(B) : $\text{Zn}_2\text{Al/B}$; H(C) : $\text{Zn}_2\text{Al/C}$.

Ces matériaux sont synthétisés par plusieurs méthodes, conduisant dans certains cas à une large famille de phases HDL hybrides :

1. SPMA et MADABS sont intercalés par coprécipitation des sels métalliques en présence du monomère. AMPS est, quant à lui, incorporé par réaction d'échange anionique. A partir d'une composition cationique $\text{Zn} : \text{Al}$ de 2. Trois matériaux : H(A) : $\text{Zn}_2\text{Al/SPMA}$, H(B) : $\text{Zn}_2\text{Al/MADABS}$ et H(C) : $\text{Zn}_2\text{Al/AMPS}$ sont obtenus.
2. L'incorporation de monomère A ou B ou C est généralement suivie d'une tentative de polymérisation *in-situ* entre les couches de l'HDL en appliquant un traitement thermique modéré et donnant ainsi lieu à de nouveaux matériaux : H(A)T, H(B)T et H(C)T.
3. Les monomères SPMA et AMPS sont polymérisables sous forme de poudre avant leur incorporation dans l'espace interlamellaire HDL par échange anionique, donnant lieu à deux matériaux H'(A) et H'(C).
4. Enfin, ces deux monomères sont également polymérisables après leur mise en solution et avant leur incorporation dans l'HDL par échange anionique pour donner à nouveau deux matériaux H''(A) et H''(C).

Ces différents matériaux résumés dans le tableau 1 seront caractérisés et discutés en détail par la suite.

Symbole	Formule
A	SPMA
H(A)	Zn ₂ Al/SPMA
H(A)T	(Zn ₂ Al/SPMA)T
H'(A)	Zn ₂ Al/(SPMA)T
H''(A)	Zn ₂ Al/(SPMA)T _{sol}
B	MADABS
H(B)	Zn ₂ Al/MADABS
H(B)T	(Zn ₂ Al/MADABS)T
C	AMPS
H(C)	Zn ₂ Al/AMPS
H(C)T	(Zn ₂ Al/AMPS)T
H'(C)	Zn ₂ Al/(AMPS)T
H''(C)	Zn ₂ Al/(AMPS)T _{sol}

Tableau 1 : Nomenclature des différents matériaux hybrides et des tensio-actifs monomères

Les matériaux hybrides ainsi obtenus seront ensuite dispersés en différents pourcentages dans une solution de monomère, le styrène. Les différents nanocomposites polymères de notation générale PS : H(X) sont obtenus après polymérisation radicalaire en masse du styrène.

Les nanocomposites polymères sont caractérisés par différents techniques de caractérisation, la diffraction de rayons X, la spectroscopie infra-rouge et enfin la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).

Les interactions entre le polymère et l'édifice inorganique et l'état de dispersion sont évalués par la rhéologie et la microscopie électronique à transmission, respectivement.

I. Préparation et caractérisation des phases hybrides

I.1. Synthèse par coprécipitation (SPMA et MADABS)

a. Protocole expérimental :

La phase HDL est synthétisée par coprécipitation à température ambiante. La précipitation des sels métalliques est réalisée à un pH constant, pH = 10 (cas de SPMA et de MADABS).

Par contre pour AMPS, les différents essais pour préparer une phase pure HDL/AMPS par coprécipitation se sont avérés infructueux.

Dans le cas d'une coprécipitation, l'anion organique est ajouté initialement dans le réacteur. Expérimentalement, une solution (50 mL) contenant 10^{-2} mole de ZnCl_2 et AlCl_3 , dans un rapport $\text{Zn/Al} = 2$ (ou 3 dans le cas de certain composés SPMA comme: $\text{Zn}_3\text{Al/SPMA}$), est ajoutée (à vitesse constante) à 250 ml d'une solution aqueuse de monomère. Le rapport molaire ($n_{\text{monomère}} / n_{\text{Al}}$) est fixé à 4 dans ce protocole, les deux monomères tensio-actif SPMA et MADABS étant monofonctionnel. Le pH est maintenu constant par addition de soude (2M). Un bullage d'azote est maintenu tout au long de la synthèse, afin d'éviter une contamination éventuelle par les carbonates. Après 24 h de mûrissement, le produit de réaction est récupéré par centrifugation, lavé 3 fois avec de l'eau décarbonatée puis séché à température ambiante.

b. Etude par diffraction X :

- Cas de SPMA: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$

La figure 1 regroupe les diffractogrammes des phases synthétisées par ce protocole.

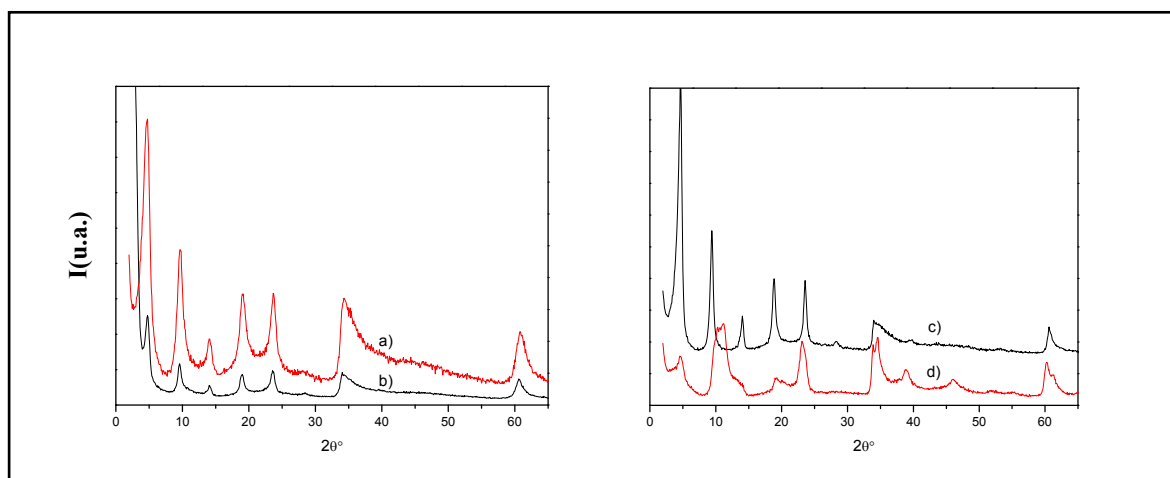


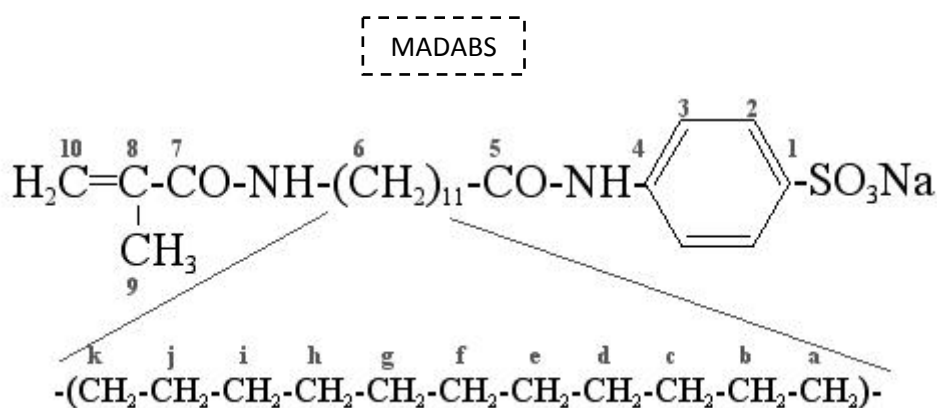
Fig.1 : Diffractogrammes des phases coprécipitées avec le SPMA a) Zn_2Al (pH=7), b) Zn_3Al (pH=7), c) Zn_2Al (pH=10), d) Zn_3Al (pH=10).

Les diffractogrammes des différentes phases coprécipitées sont en général caractéristiques d'une structure de type hydroxyde double lamellaire, les différentes raies s'indexent dans un système hexagonale avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m). La position du premier pic de diffraction (003), est relié à l'écartement des feuillets, et permet le calcul du paramètre de maille c (avec $c = 3d_{003}$). La raie (110) située au voisinage de 60° en 2θ est reliée au paramètre a par la relation : $a = 2d_{110}$, cette valeur nous renseigne sur le rapport

cationique Zn : Al.⁴ Dans notre cas, les paramètres de maille calculés sont : $c = 56,1 \text{ \AA}$ et $a = 3,07 \text{ \AA}$. L'insertion du monomère provoque un écartement des feuillets de l'HDL, qui se manifeste par le déplacement des premiers pics (001) vers les bas angles, la distance interlamellaire varie de 0,773 nm à 1,87 nm. Compte tenu de la dimension de la molécule du monomère tensio-actif SPMA, un tel écartement peut s'expliquer par une disposition en bicouche, et la valeur obtenue est alors en bon accord avec la présence des monomères tensio-actifs dans l'espace interfoliaire et disposés de façon perpendiculaire aux feuillets hydroxylés⁵. Si on compare les différents DRX sur la figure 1, on observe que les phases avec un rapport Zn : Al de 2 sont plus cristallisées que celles présentant un rapport Zn/Al de 3 et ceci quelque soit le pH (7 ou 10).

-Cas de MADABS

Le MADABS a été préparé selon *DeWinter et al.*⁶



On présente dans la figure 2, le diffractogramme de la phase synthétisée H(B) : Zn₂Al/MADABS.

⁴ LEROUX, F., ADACHI-PAGANO, M., INTISSAR, M., CHAUVIERE, S., FORANO, C., BESSE, J.-P., J. Mater. Chem., 11, 105-112 (2001)

⁵ ROLAND-SWANSON, C., BESSE, J.-P., LEROUX, F., Chem. Mater., 16, 5512-5517 (2004)

⁶ DE WINTER, X., MARIËN, A., MICHIELS, E. Bull. Soc. Chim. Belg., 99, 977 (1990)

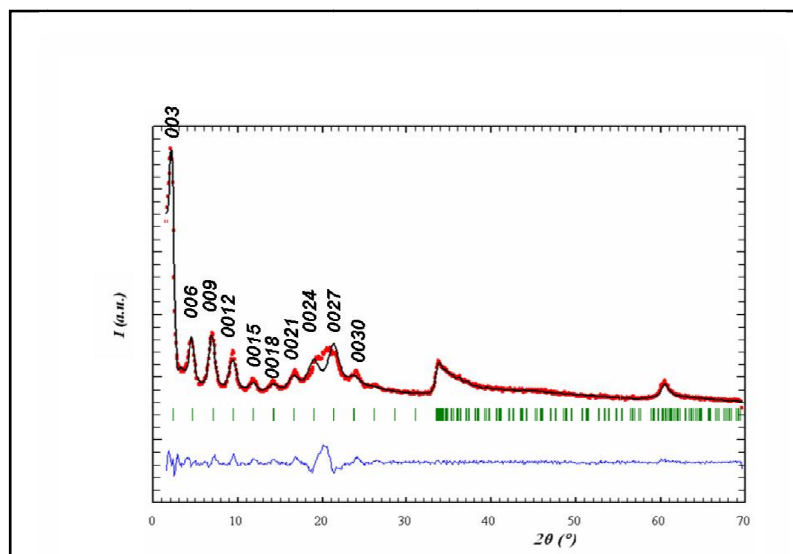


Fig.2 : Diffractogramme de phase coprécipitée avec le MADABS B : $Zn_2Al/MADABS$

Le diffractogramme de la phase coprécipitée H(B) est également caractéristique d'une structure de type hydroxyde double lamellaire, les différentes raies s'indexent dans un système hexagonale avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m). On observe sur ce diffractogramme une faible cristallinité probablement due à la petite dimension des particules plaquettaires et/ou aux faibles contraintes liées à la grande taille de la molécule intercalée. Cependant, le nombre de premiers pics (001) relativement grand, jusqu'à onze harmoniques, indique plutôt, quant à lui, une bonne organisation de l'empilement lamellaire. Une large bosse centrée à $2\theta = 21^\circ$ est caractéristique de la longue chaîne alkyle du MADABS ; ceci a déjà été observé par exemple dans le cas du dodécylbenzène sulfonate intercalé dans une matrice hôte HDL.^{7, 8} D'après la distance interlamellaire calculée par la position du premier pic $d_{003} = 3,75$ nm, et en considérant une épaisseur des feuillet de $0,48$ nm⁹, la taille disponible pour la molécule de MADABS est de $3,27$ nm. D'autre part, les dimensions de la molécule MADABS ont été obtenues par minimisation d'énergie stérique en utilisant la méthode MM2.¹⁰ Le MADABS a une forme parallélépipédique de $2.180.41 * 0,91$ nm. La distance interlamellaire observée résulte de l'arrangement en bicouche des molécules MADABS avec les groupes sulfonates interagissant avec les feuillet hydroxylés. Dans une telle orientation, le MADABS exige une superficie de $\sim 0,157$ nm² par unité de charge

⁷ PAVAN, P. C., CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. , J. Colloid Interf. Sci., 229, 346 (2000)

⁸ DEKANY, I., BERGER, F., IMRIK, K., LAGALY, G., Colloid Polym. Sci., , 275, 681 (1997)

⁹ ALLMANN, R., *Chimia*, 24, 99 (1970)

¹⁰ CS Chem3D Ultra program - Cambridge Soft Corporation, *CS Chem3D Ultra 5.0:Ultimate Modeling, Visualization and Analysis*, Cambridge, (1998)

largement satisfaite par le réseau hôte ($0.248 \text{ nm}^2 / \text{e}^-$). Une orientation perpendiculaire ou bien un arrangement incliné peut être envisagé avec différents degrés d'interdigitation. Pour obtenir d'autres précisions de l'arrangement des molécules de MADABS intercalées entre les feuillets, la densité électronique monodimensionnel, $\rho(Z)$, pour la structure de H(B) : $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{MADABS}$ sur la longue de l'axe c a été construite (Fig.3), les valeurs de $\rho(Z)$ ont été obtenues par une transformée de Fourier des intensités de réflexion des pics 006/009/0012/0015/0018/0021. La carte de densité d'électron 1-D affiche 2 grands pics à $d = 0$ et 3,75 nm dus aux couches d'hydroxyles. On observe aussi six pics de densité électronique inférieure résultant du contenu interlamellaire. Les groupes sulfonates sont localisés sur les maxima à proximité des couches d'hydroxyles ~ 0.59 et 3.15 nm dans l'espace interlamellaire. Les quatre pics centraux sont espacés approximativement de 5.1 Å les uns des autres et sont attribués à la chaîne alkyle. En tenant compte de la longueur de la molécule de MADABS, l'interdigitation de l'arrangement en bicouche est proposé avec un angle d'inclinaison de $\sim 26^\circ$.

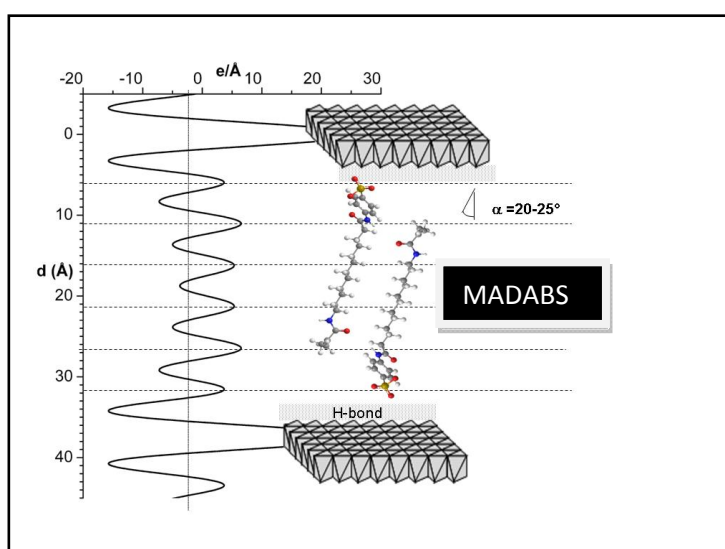


Fig. 3 : Courbe de densité électronique selon l'axe C de $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{MADABS}$ et le model structural correspondant

c. Traitement thermique de l'hybride H(A) et H(B)

A1-1-Les phases hybrides H(A) et H(B)

Les deux matériaux hybrides, H(A) et H(B) sont calcinés à une température de 160°C pendant 4 h sous air. Ce traitement conduit normalement à la polymérisation *in-situ* du monomère existant entre les feuillets et sur la surface des cristallites. De nouvelles phases hybrides sont alors obtenues H(A)T et H(B)T présentant une distance interlamellaire de 1,85

nm et 3,296 nm, respectivement. Les matériaux hybrides initialement blancs, présentent une couleur jaune après traitement.

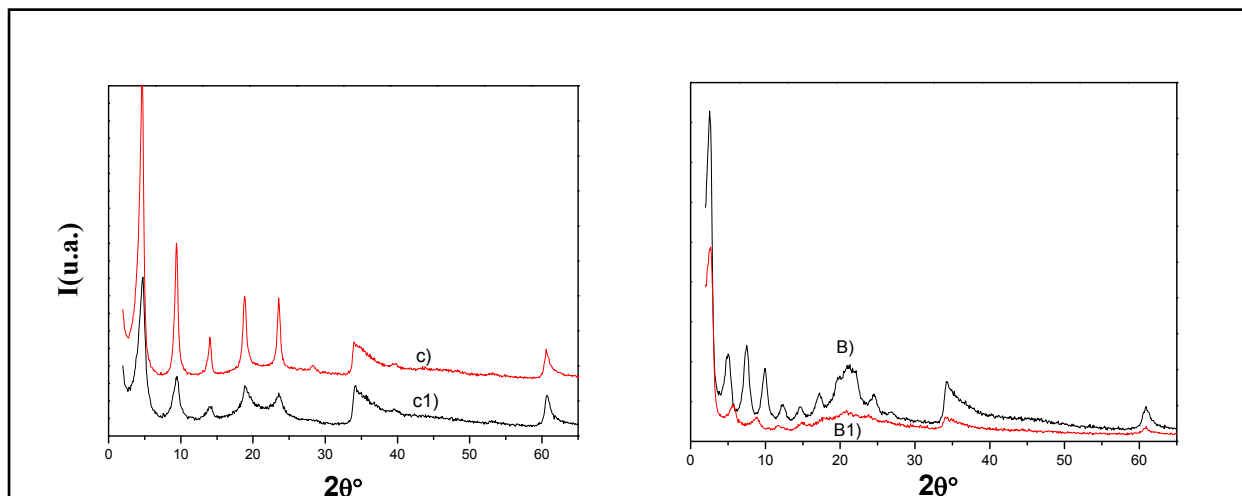


Fig.4 : Diffractogrammes de la phase hybride c) H(A) avant et c1) H(A)T après traitement thermique de même B) H(B) et B1) H(B)T.

Une étude avait été réalisée sur la possibilité de la réaction de polymérisation *in-situ* à partir du styrène sulfonate incorporé dans une phase HDL présentant une composition Zn : Al de 3. La densité de charge plus faible pour Zn : Al de 3 que pour Zn : Al de 2 se traduit alors par un espace interlamellaire moins encombré en espèces anioniques. Une étude RMN ^{13}C CP MAS sur un matériau calciné à 200°C pendant 6h a montré que la polymérisation des monomères dans l'espace interlamellaire de la phase Zn_3Al restait incomplète, alors que cette réaction était complète dans le cas de la matrice hôte Zn : Al de 2. Ainsi dans le cas de la phase Zn_3Al , il a été admis que les monomères sont trop écartés les uns des autres pour conduire à une polymérisation, contrairement à la phase Zn_2Al , où la densité de charge de l'HDL est en bon accord avec la distance entre monomères.¹¹ Cet effet de compatibilité entre matrice d'accueil et molécule invitée n'est pas sans rappeler les réactions dites endotaxiques observées dans d'autres systèmes comme $\text{FeOCl}/\text{polyaniline}$.¹²

Nous verrons cependant que la polymérisation *in-situ* du MADABS n'est pas réalisé (RMN partie d) non pas pour des raisons de compatibilité de densité de charge mais pour des différences de côte entre fonctions acrylamido polymérisables ceci provenant d'une forte interdigitation des molécules.

¹¹ Thèse EL MOUJAHID, ELM., LEROUX, F., 21 juin (2004)

¹² KANATZIDIS, M.G., TONGE, L.M., MARKS, T.J., J. Am. Chem. Soc., 109, 3797 (1987)

➤ Analyse thermique

Al-2-Hybride H(B)

Le comportement thermique des hydroxydes métalliques lamellaires est fortement dépendant de la composition chimique et de leurs propriétés morphologiques. Une étude sur la décomposition thermique des matériaux a été réalisée par analyse thermogravimétrique. Généralement, les matériaux d'hydroxydes doubles lamellaires [Zn-Al] présentent un schéma de décomposition sous air qui peut être simplifié en quatre étapes ¹³:

- 1^{ère} étape : la déshydratation qui correspond à la perte d'eau adsorbée à la surface des cristallites et intercalée. Au cours de cette première étape la préservation de la structure HDL est en général confirmée par diffraction des rayons X.
- 2^{ème} étape : la déshydroxylation qui induit l'effondrement de la structure. La destruction des feuillets se traduit par une diffusion des ions Al^{3+} hors des feuillets et par une réorganisation structurale qui débute par la formation d'oxydes mixtes à partir de 200°C.
- 3^{ème} étape : le départ de l'anion entre 300°C et 700°C.
- 4^{ème} étape : la cristallisation des oxydes amorphes ZnO et Zn_2AlO_4 à partir de 750°C

Bien évidemment cette description ne correspond pas véritablement à la réalité, les événements thermiques étant généralement progressifs et difficiles à séparer clairement, ces étapes de décomposition se superposent et interfèrent souvent entre elles.

¹³REY, F., FORNES, V., J. Chem Soc. Faraday. Trans., 88(15), 2233-2238 (1992)

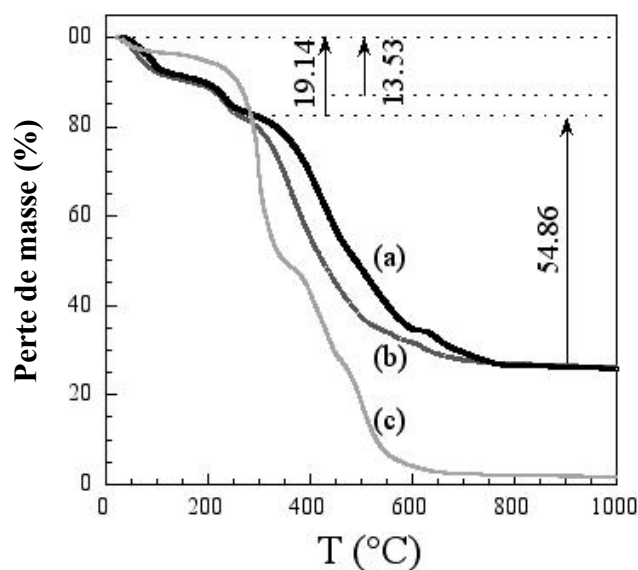


Fig. 5 : Analyses thermogravimétriques de a) MADABS, b) H(B) et c) H(B)T

➤ Analyses chimiques

Les compositions chimiques des phases H(A) et H(B) et leurs dérivés calcinés H(A)T et H(B)T sont données dans le tableau 2.

Echantillon	Formule chimique	d_{003} (nm)
H(A)	$Zn_2Al(OH)_6(SPMA)_{0.27}(CO_3^{2-})_e \cdot 1,80 H_2O$	1,87
H(A)T	$Zn_2Al(OH)_6(SPMA)_{0.24}(CO_3^{2-})_{0.03} \cdot 1.44 H_2O$	1,85
H(B)	$Zn_2Al(OH)_6 (MADABS)_{0.98}(CO_3)_{0.01} \cdot 6.65 H_2O$	3,51
H(B)T	$Zn_2Al(OH)_6(MADABS)_{0.98}(CO_3)_{0.01} \cdot 2.15H_2O$	3,29

Tab.2 : Résultats obtenus à partir de l'analyse chimique des composés

On peut supposer que l'intercalation du monomère tensio-actif est complète. Le rapport entre anion organique et cation trivalent est proche de la valeur attendue de 1 dans le cas d'un anion monofonctionnel. De plus, ces résultats montrent que le traitement thermique n'a que peu d'effets sur la composition chimique de l'assemblage, provoquant simplement une diminution du nombre des molécules d'eau. De plus, la phase zinicite ZnO n'est pas observée après

traitement thermique à 160°C ce qui indique la stabilité de la phase hybride. Cette tendance est habituellement observée dans le cas des matériaux dits organocéramiques.^{14, 15}

d. Etude par spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des phases hybrides H(A), H(A)T, H(B) et H(B)T sont donnés sur la Figure 6. La présence de la molécule organique est confirmée par la présence de ses bandes de vibration. Pour permettre l'identification des différentes contributions, les spectres IR des deux phases hybrides sont donnés sur la même figure. La position des bandes de vibration sont en accord avec les données de la littérature.¹⁶ Les vibreurs S=O, S-O-C, C=O, O-H et C-H aliphatique sont localisés à 1045, 1180, 1720, 3436 et ~2950 cm⁻¹. La disparition de la bande de vibration à ~940 cm⁻¹ est caractéristique du vibreur de [C=C-C=O] dans SPMA. Sa disparition dans le spectre du matériau hybride calciné indique que la polymérisation in situ a été réalisée. En revanche, ceci ne semble pas être le cas pour la molécule MADABS, mais compte tenu du chevauchement des bandes de vibration IR, la spectroscopie RMN sera ici préférée pour mieux comprendre les phénomènes intervenant lors de la calcination de H(B).

¹⁴ MESSERSMITH, P. B.; STUPP, S. I., Chem. Mater., 7, 454 (1995)

¹⁵ MOUJAHID, M. ; BESSE, J.-P. ; LEROUX, F., J. Mater. Chem., 13, 258 (2003)

¹⁶ BELFER, S.; FAINCTAIN, R.; PURINSON, Y.; KEDEM, O., J. Membr. Sci., 172, 113 (2000)

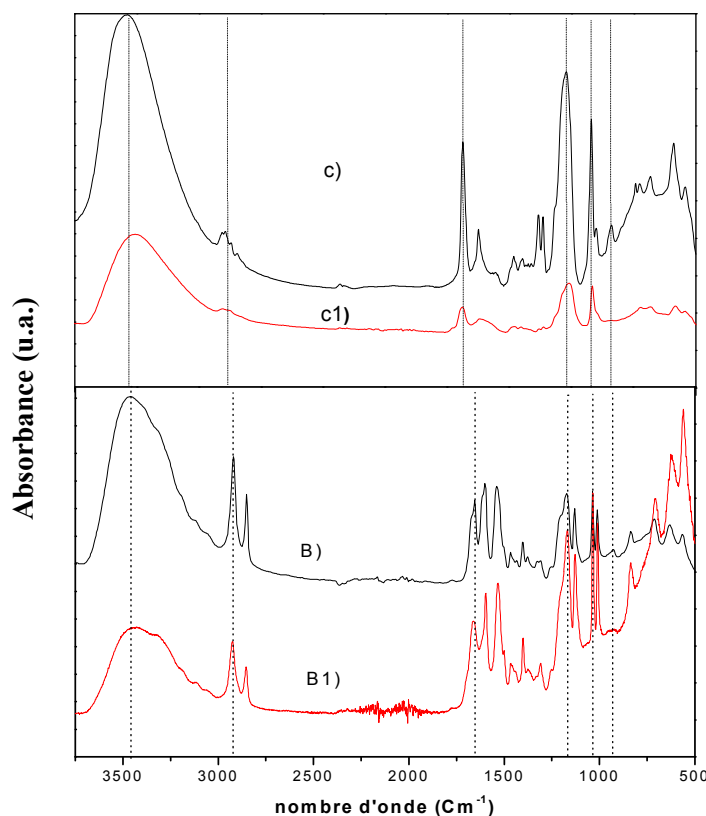


Fig. 6 : spectre IR des phases C) H(A), C1) H(A)T, B) H(B) ; B1) H(B)T

Ainsi afin de caractériser davantage ces deux hybrides et de confirmer ou non la polymérisation *in-situ*, une étude par la spectroscopie de Résonnance magnétique Nucléaire en rotation à l'Angle Magique (RMN MAS) est réalisée sur les matériaux hybrides.

**e. Etude par spectroscopie RMN :
-CP MAS ^{13}C : SPMA**

Les différents pics de résonance sont attribués aux carbones de la molécule SPMA. Les pics de résonance localisés à 126,7 et 125,1 ppm sont attribués au carbone vinyle ^1C (figure 7), le pic de résonance du carbone vinyl ^2C est localisé, quant à lui, à 135,9 ppm. Les pics de résonance de ^3C , ^5C et ^6C sont localisés à 18,62 ; 65 et 21,5 ppm respectivement, le pic de résonance ^4C n'est que faiblement observé. Pour ^7C , on observe un léger déplacement du pic de résonance vers les « hauts champs », sans doute dû aux interactions électrostatiques entre la fonction SO_3 et la surface HDL. Ce blindage sur ^7C ne se propage pas à travers la chaîne alkyle puisque les déplacements chimiques de ^5C et de ^6C restent constants. Dans le cas de la

structure résonante comme le styrène sulfonate¹⁴, un tel effet peut se transmettre, le cycle benzène agissant comme un relai pour la transmission de la délocalisation électronique.

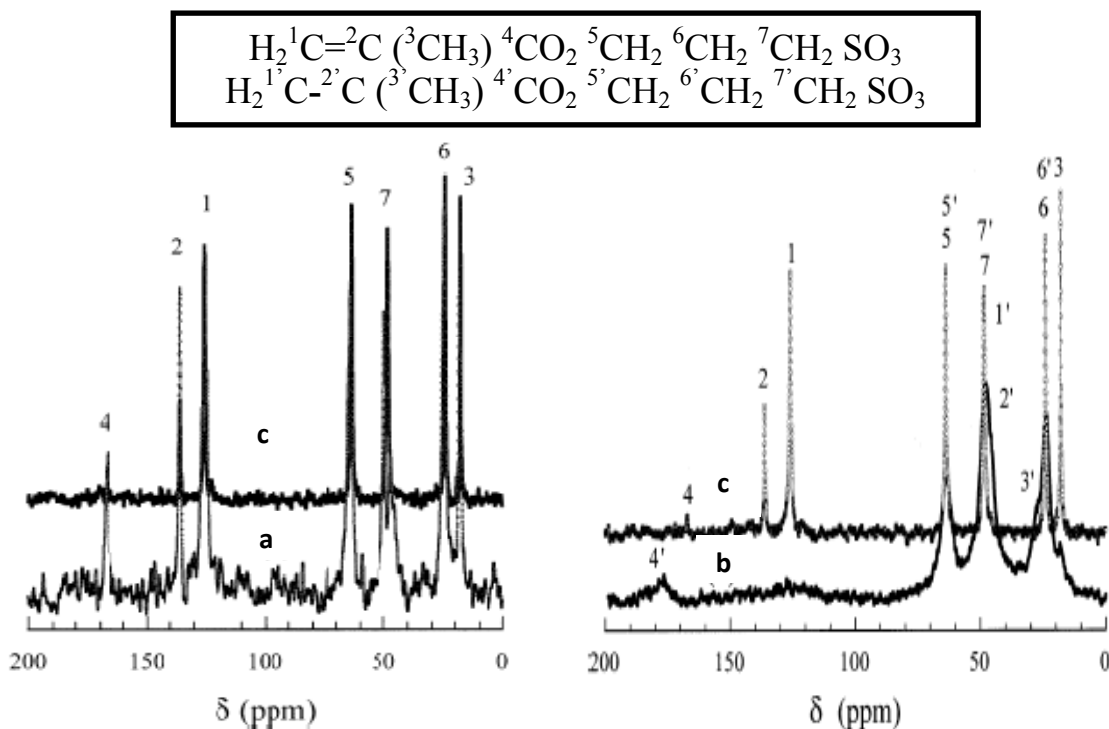


Fig. 7: (a) SPMA-K, (b) H(A)T, (c) H(A)

La distance interlamellaire diminue de 1,87 à 1,85 nm après le traitement thermique, suggérant une interdigitation plus forte des chaînes alkyle. En comparant les deux spectres, on observe que les pics de résonance de ^5C et ^6C ne sont que peu modifiés, par contre l'intensité des contributions ^1C , ^2C et ^3C ont disparu. Leur disparition peut s'expliquer par l'ouverture de la double liaison $^1\text{C}=\text{C}^2$, c'est-à-dire par la polymérisation des fonctions acrylate des monomères SPMA.

-CP MAS ^{13}C : MADABS

Contrairement à ce qui est rencontré dans le cas de SPMA qui a une chaîne alkyle beaucoup plus courte que celle du MADABS, la polymérisation in-situ des molécules MADABS n'est pas détectée par la RMN ^{13}C -CP-MAS (Figure 8). Les déplacements chimiques relatifs à la double liaison $\text{C}=\text{C}$, ^8C et ^{10}C restent inchangés, de même que ^9C . Ceci montre que les molécules MADABS ne se connectent pas. Il convient de rappeler que l'arrangement du MADABS dans l'espace interlamellaire empêche la polymérisation des fonctions acrylamide polymérisables. L'hypothèse d'une polymérisation du MADABS en surface des cristallites peut par contre être posée, les molécules MADABS n'étant plus dans ce cas confinées sur les sites d'échange dans l'espace interlamellaire. Cette hypothèse sera reprise pour expliquer les

résultats obtenus en rhéologie ainsi que pour interpréter les dispersions caractérisées par microscopie électronique à transmission.

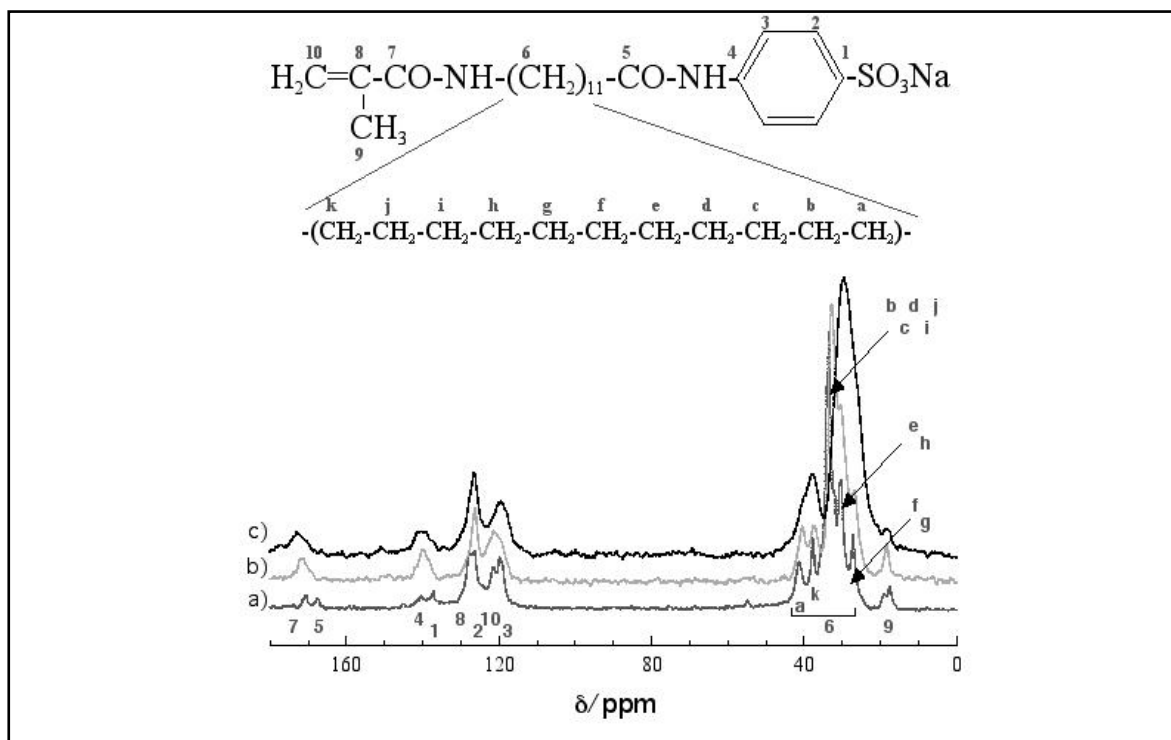


Fig. 8 : ^{13}C -MAS RMN : a) MADABS, b) H(B) et c) H(B)T

II. Synthèse par échange anionique (SPMA et AMPS)

II.1. Cas de SPMA :

Une quantité de monomère surfactant de SPMA traité* et égale à 4 fois la capacité d'échange anionique du matériau HDL est utilisée. Après 24 heures de réaction d'échange, le matériau est ensuite centrifugé puis séché à température ambiante.

*Le SPMA dans ce cas existe sous deux formes :

1- Le SPMA est chauffé à une température de 185°C pendant une nuit sous l'air pour provoquer la polymérisation de ses fonctions acrylate avant son intercalation dans l'HDL. Sa couleur passe du blanc au jaune. Une fois la polymérisation réalisée, on intercale le (SPMA)T par réaction d'échange dans Zn_2AlCl à $\text{pH} \sim 8$ en quantité correspondant à une c.e.a de 4 donnant lieu au matériau hybride $\text{H}'(\text{A}) : \text{Zn}_2\text{Al}/(\text{SPMA})\text{T}$.

2- SPMA est chauffé à 185°C après sa dissolution en solution aqueuse. Le produit résultant est ensuite utilisé comme précédemment pour effectuer la réaction d'échange qui conduit à un nouveau édifice inorganique organique $\text{H}''(\text{A})$.

a. Etude par spectroscopie RMN : CP MAS ^{13}C : SPMA

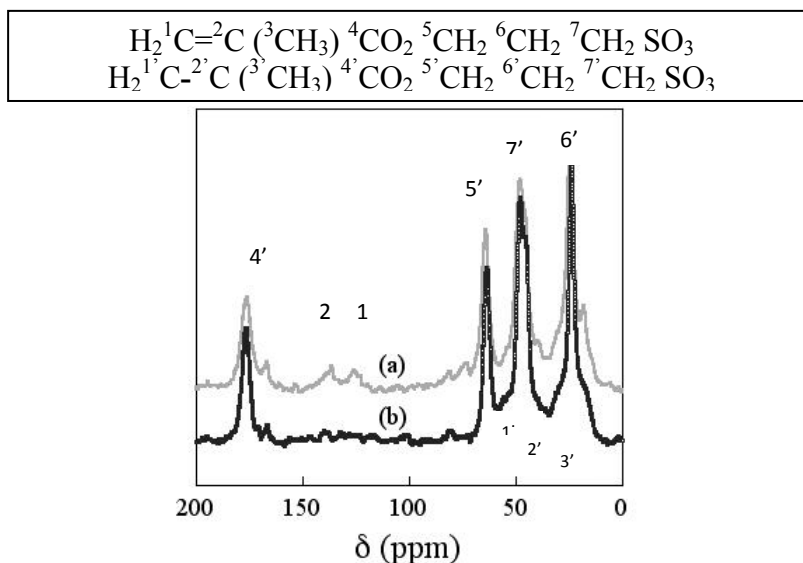


Fig. 9 a: RMN CP MAS ^{13}C a) SPMA(T), b) H'(A)

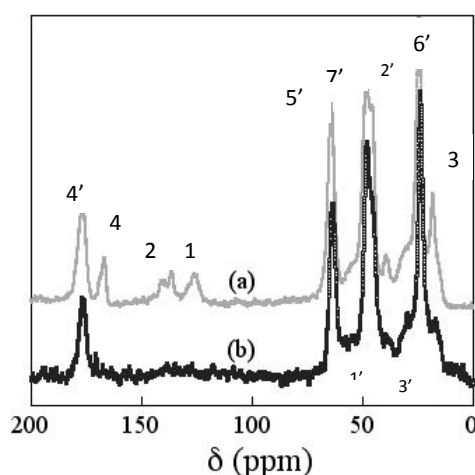


Fig. 9b: RMN CP MAS ^{13}C a) SPMA(solT), b) H''(A)

Dans la figure 9a, on compare le spectre de SPMA(T), c'est-à-dire SPMA traité à 185°C avant son incorporation dans HDL, et son hybride associé H'(A) : $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{SPMA(T)}$. On remarque tout d'abord la disparition presque complète des pics de résonance caractéristiques de ^1C , ^2C (double liaison) et ^3C et l'apparition du pic $^{4'}\text{C}$ déplacé à bas champ par rapport à ^4C . Ceci est expliqué par l'ouverture de la double liaison $^1\text{C}=\text{C}^2$, c'est-à-dire par la polymérisation des fonctions acrylate des monomères SPMA. On retrouve les mêmes pics des résonances de SPMA(T) dans la phase hybride correspondant.

La situation est relativement semblable pour SPMA(Tsol). Comme précédemment, une grande partie des monomères SPMA a polymérisé, mais la signature de la double liaison $^1\text{C}=\text{C}$ reste toutefois observée. Pour la phase hybride, les pics ^1C , ^2C ont totalement disparu comme précédemment. Nous verrons que ce phénomène est également observé dans le cas de l'AMPS. Ceci soulève des questions d'ordre fondamental pour comprendre le mécanisme conduisant à l'incorporation de poly(SPMA) ou poly(AMPS) à partir de leur mélange avec des monomères.

b. DRX :

Les diffractogrammes des différentes phases échangées sont en général caractéristiques d'une structure de type hydroxyde double lamellaire. Dans ce cas, les paramètres de maille calculés sont : $a = 0.304 \text{ nm}$; $(c = 3 \cdot d_{003})$ $c = 5,6 \text{ nm}$ pour le $\text{H}'(\text{A})$ et $5,46 \text{ nm}$ pour le $\text{H}''(\text{A})$.

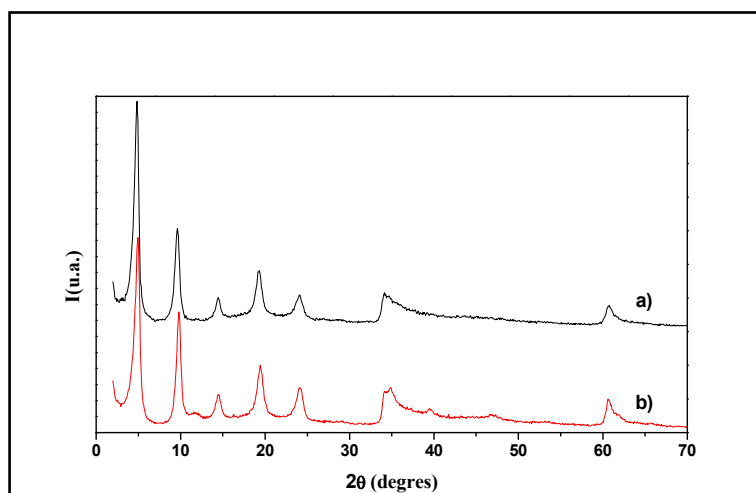


Fig. 10 : Diffractogrammes de la phase [Zn-Al-SPMA] synthétisée par échange avec [Zn-Al-Cl] : a) $\text{H}'(\text{A})$; b) $\text{H}''(\text{A})$

c. IR :

Les bandes de vibration $\text{S}=\text{O}$, $\text{S}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$ et $\text{C}-\text{H}$ aliphatique sont localisées à 1045 , 1180 , 1720 , 3436 et $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 11). La disparition de la bande de vibration à $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$ de $[\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}]$ indique que la polymérisation de la tête acrylate est déjà réalisée par le traitement thermique avant son intercalation au sein de la structure HDL.

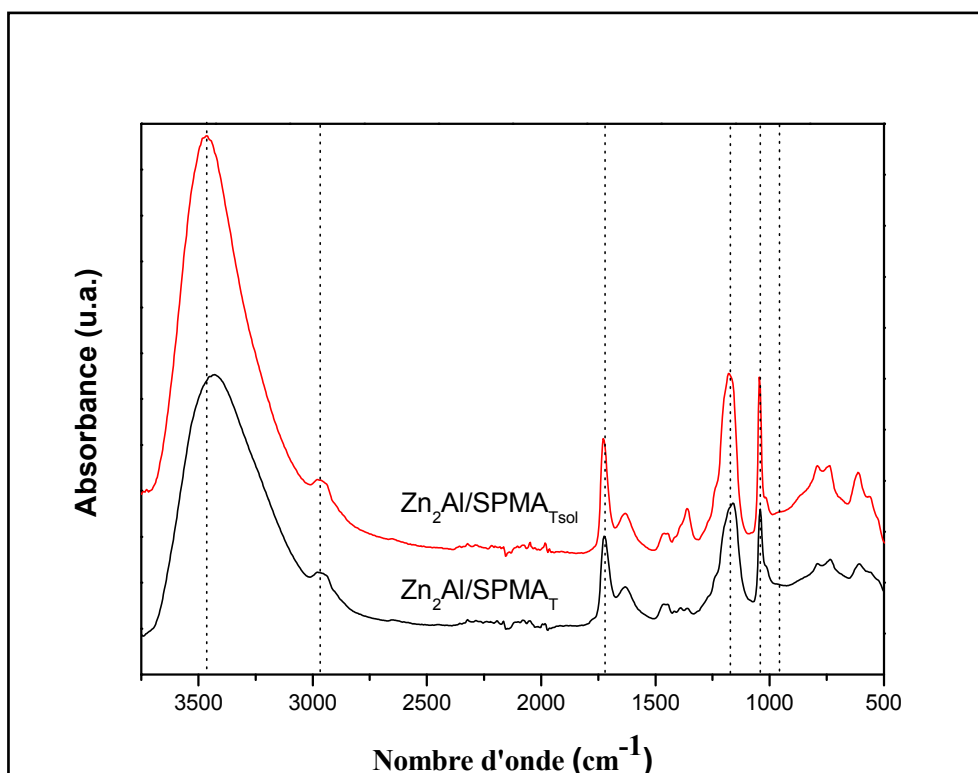


Fig. 11 : Spectres IR des phases H'(A) et H''(A)

II.2. Cas d'AMPS :

a. DRX :

Beaucoup d'essais ont été réalisés pour intercaler AMPS par coprécipitation. Ainsi, dans la figure 12, on montre les diffractogrammes obtenus par coprécipitation sous différentes conditions de pH et la capacité d'échange anionique utilisée en comparaison avec la phase H(C) : $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{AMPS}$ obtenue par échange avec Zn_2AlCl et ceci à $\text{pH} = 9$ et en quantité correspondant à une c.e.a de 12. Ce dernier protocole opératoire permet l'obtention d'une phase hybride H(C) monophasée. En effet, une phase HDL soit chlorure (b, f, g, h, i) soit carbonate (e) en fonction du pH, est observée pour les préparations issues de la coprécipitation, ces phases « parasites » pouvant sous certaines conditions opératoires être majoritaires. Une quantité de monomère surfactant AMPS égale à 12 fois la capacité d'échange anionique du matériau HDL doit alors être utilisée. Une fois l'échange réalisé (24 heures), le matériau est centrifugé puis séché à température ambiante.

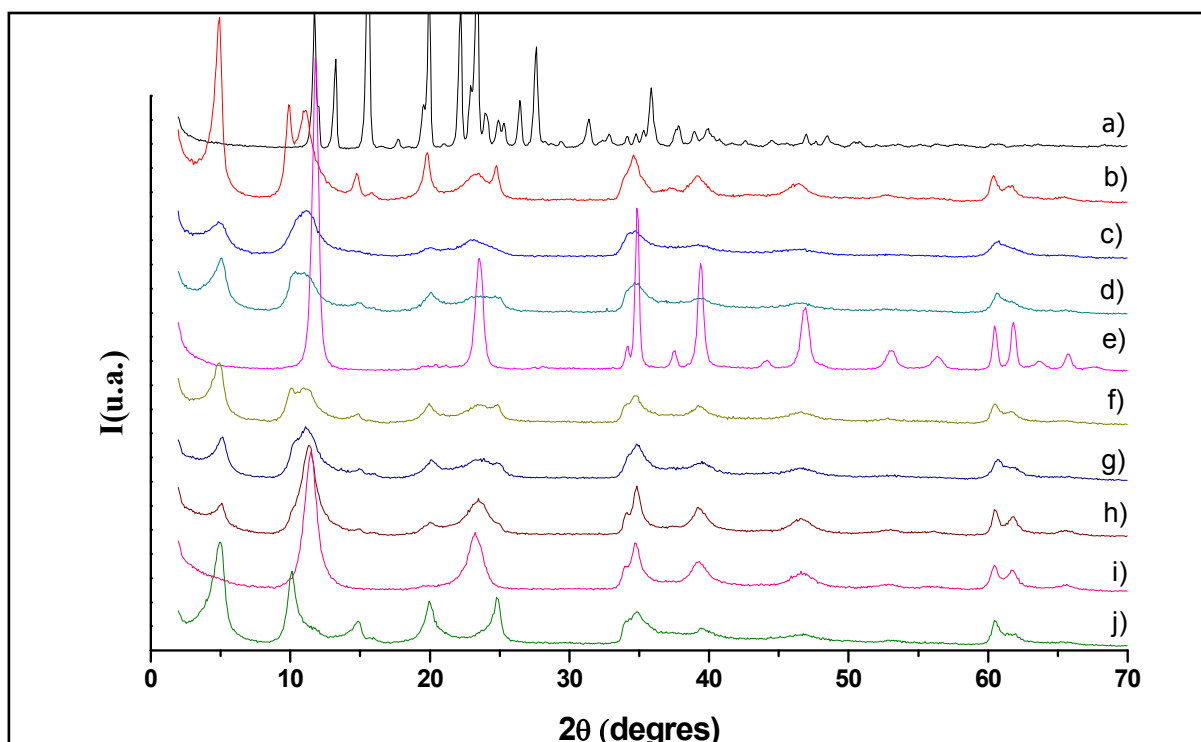


Fig. 12 : Diffractogrammes de la phase [Zn-Al-AMPS] synthétisées a) AMPS ; b) c.e.a = 10, pH = 9, coprécipitation (cop.) (+ de mûrissement) ; c) c.e.a = 10, pH = 7.5, cop. ; d) c.e.a = 10, pH = 9, cop. ; e) c.e.a = 10, pH = 11, cop. ; f) c.e.a = 10, pH = 10, cop. ; g) c.e.a = 8, pH = 8, cop. ; h) c.e.a = 6, pH = 10, cop. ; i) c.e.a = 4, pH = 10, cop. ; j) c.e.a = 12, pH = 9, échange.

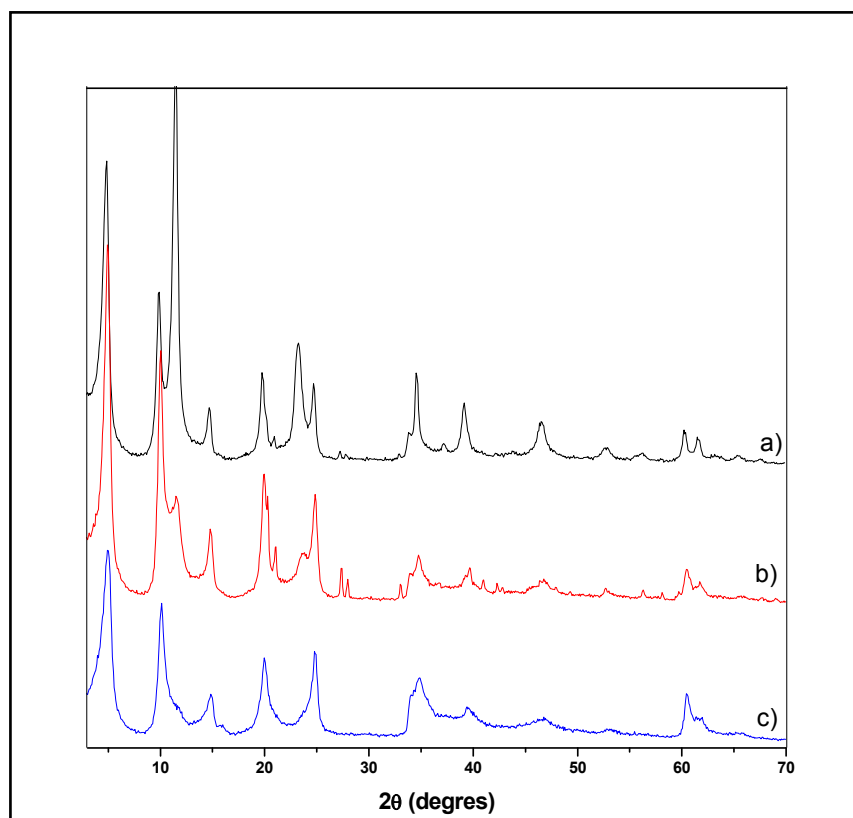


Fig. 13 : Diffractogrammes de la phase: [Zn-Al-AMPS] synthétisée par échange avec [Zn-Al-Cl] à pH = 9 ; a) c.e.a=4 ; b) c.e.a=8 ; c) c.e.a=12 : H(C)

Comme auparavant le diffractogramme de la phase obtenue est caractéristique d'une structure de type hydroxyde double lamellaire, les différentes raies s'indexent dans un système hexagonale avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m). Dans ce cas, les paramètres de maille calculés sont : $a = 0.3074$ nm et $c = 5,49$ nm ($c = 3 \cdot d_{003}$).

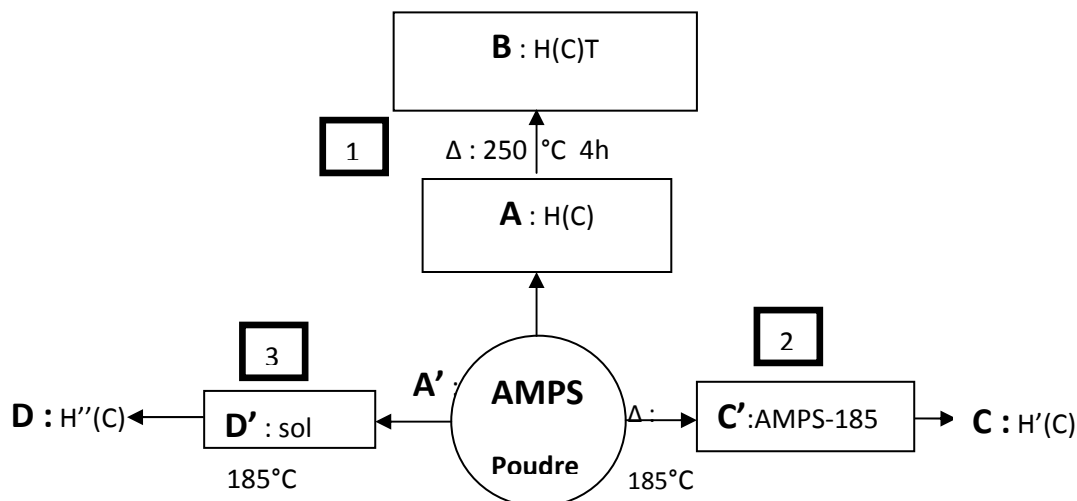


Schéma 1 : les différentes formes des hybrides formés à partir de l'AMPS

➤ **Traitement thermique de l'hybride H(C)**

La phase hybride H(C) est calcinée à une température fixe pendant 4 h sous air. Cette température a été de 200, 225 et 250°C. Comme va le démontrer l'étude réalisée en RMN ^{13}C CP-MAS (section suivante), cette dernière température provoque la polymérisation in-situ quasi-complète du monomère AMPS présent entre les feuillets et conduit ainsi à l'obtention d'une nouvelle phase d'hybride H'(C) : (Zn₂Al/AMPS)T. Le matériau initialement de couleur blanche vire au jaune après traitement.

a. Diffraction des rayons X :

Les différentes phases calcinées (200, 225 et 250°C) en comparaison avec la phase initiale sont reportées dans la figure suivante (Fig. 14).

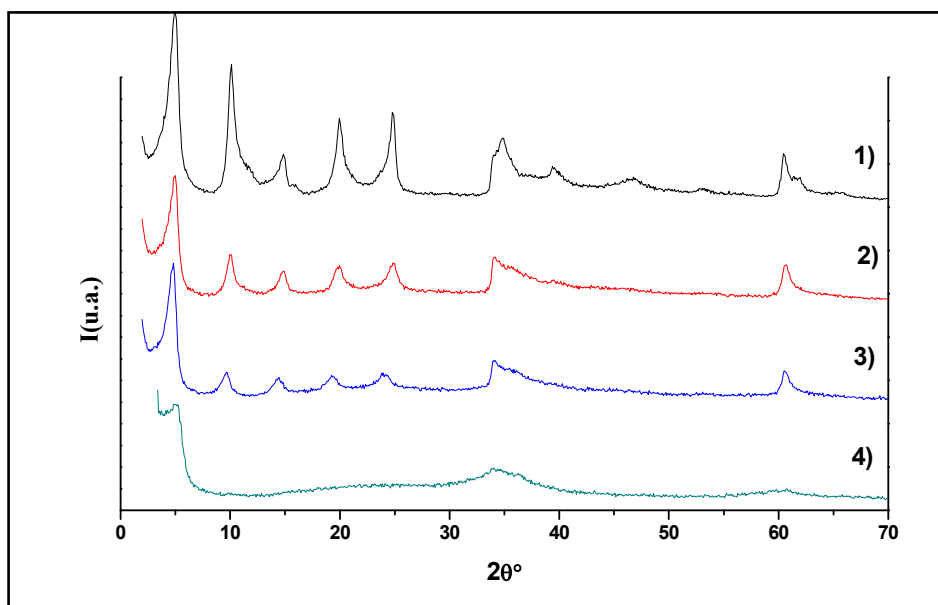


Fig. 14 : Diffractogrammes de la phase hybride 1) avant traitement ; et après traitement thermique 2)200°C, 3)225°C, 4)250°C

La caractérisation par diffraction X montre la conservation de la distance interlamellaire (Fig.14). La distance basale est égale à 17,7Å. Le traitement thermique provoque un élargissement des pics de diffraction (001) jusqu'à leur totale disparition à 250°C. Le pic de premier ordre (003) relié à l'écartement des feuillets reste, quant à lui, observable. La position du pic demeure quasi-inchangée. De même les raies de diffraction (012) et (110) demeurent observées, et leur position inchangée, ce qui implique que la désorganisation progressive de l'empilement lamellaire en température, soit un processus plus rapide que celui lié à la modification de l'ordre intralamellaire.

b. Etude par spectroscopie RMN :

Pour savoir si ces modifications d'ordre structural sont effectivement provoquées ou associés à un processus de polymérisation, nous avons procédé à une caractérisation par la spectroscopie RMN ^{13}C en condition CP-MAS des phases avant et après traitement thermique (Fig. 16).

Tout d'abord dans la figure 15, on compare le spectre RMN de AMPS sous sa forme acide avec celui incorporé entre les feuillets de l'HDL. Les pics de résonance localisés à 128 et 134 ppm sont attribués aux carbones ^5C ($=\text{CH}_2$) et ^6C ($=\text{CH}-\text{CO}$), respectivement. De même les pics de résonance localisés à 27 et 30 ppm sont attribués aux carbones ^3C et $^3'\text{C}$ ($(\text{CH}_3)_2$) respectivement. Les carbones ^1C ($\text{C}-\text{SO}_3$) et ^2C ($\text{C}-\text{NH}$) apparaissent à 55 et 57 ppm respectivement, le carbone ^4C , est quant à lui, positionné à 168 ppm. On remarque que l'insertion de AMPS dans $\text{Zn}_2\text{Al/Cl}$ conduit à un déplacement du pic de résonance du

carbone ^{13}C à haut champ, indiquant un effet de blindage dû à l'interaction électrostatique entre le groupement sulfonate et les feuillettes de l'HDL. Cet effet est ressenti par les noyaux carbone ^{13}C et ^{12}C , mais associé à un déplacement à bas champ. La position des carbones ^{13}C et ^{12}C reste inchangée.

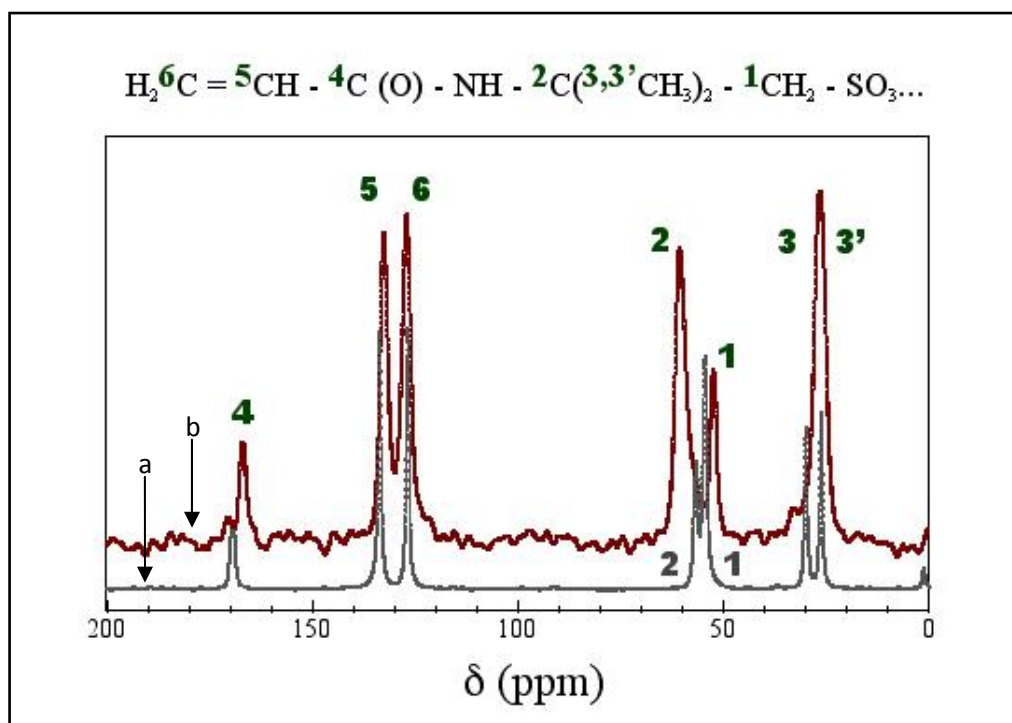


Fig. 15: ^{13}C -MAS RMN : a) AMPS, b) $\text{H}(\text{C}) : \text{Zn}_2\text{Al}/\text{AMPS}$

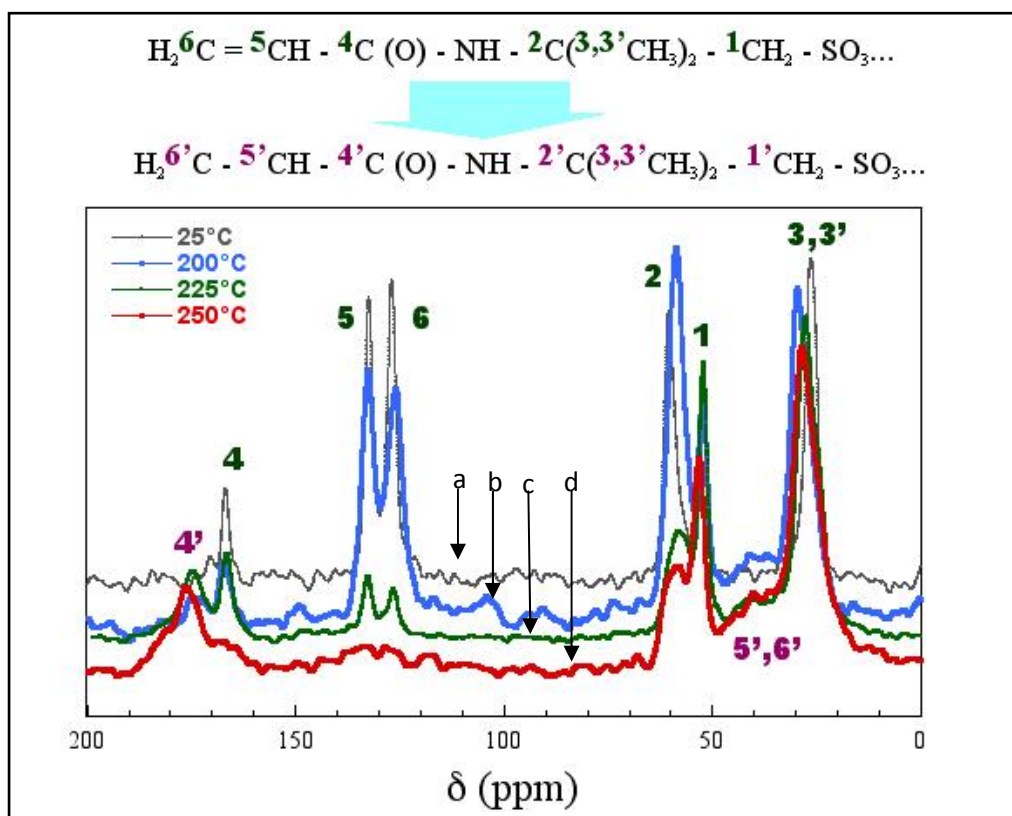


Fig. 16 : ^{13}C CP-MAS RMN : $\text{Zn}_2\text{Al/AMPS}$ a) 25°C , B) 200°C , C) 225°C , d) 250°C

Dans la figure 16, on compare les spectres de la phase hybride avant traitement et après traitement thermique à 200, 225 et 250°C . Progressivement, on remarque une évolution des pics de résonance de presque l'ensemble des noyaux carbone en fonction du traitement thermique. On remarque très nettement la diminution des pics de résonance caractéristiques de la double liaison ($\text{C}=\text{C}$) ^5C et ^6C présents dans la fonction acrylamide jusqu'à leur totale disparition, signifiant la polymérisation complète des molécules AMPS en poly (AMPS) dans l'espace interlamellaire. Cette polymérisation s'accompagne de l'apparition en même temps de nouveaux pics de résonance caractéristiques de ^4C , ^5C (CH) et ^6C (CH_2). De même des changements des pics de résonance de ^1C et ^2C sont observés.

Le processus de polymérisation in-situ est également confirmé par la spectroscopie infrarouge.

c. Etude par spectroscopie infrarouge

Les spectres IR de la phase hybride et de l'AMPS sont donnés sur la figure 17.

Les principales bandes de vibration de l'hybride sont localisées comme indiqué dans le tableau suivant :

Nombre d'onde (cm^{-1})	3460	3062	1655	1628	1550	1187	1046	617
Fonction caractérisé	O-H	C-H	C=O	C=C	O=C-N	S-O-C	S=O	Al-OH

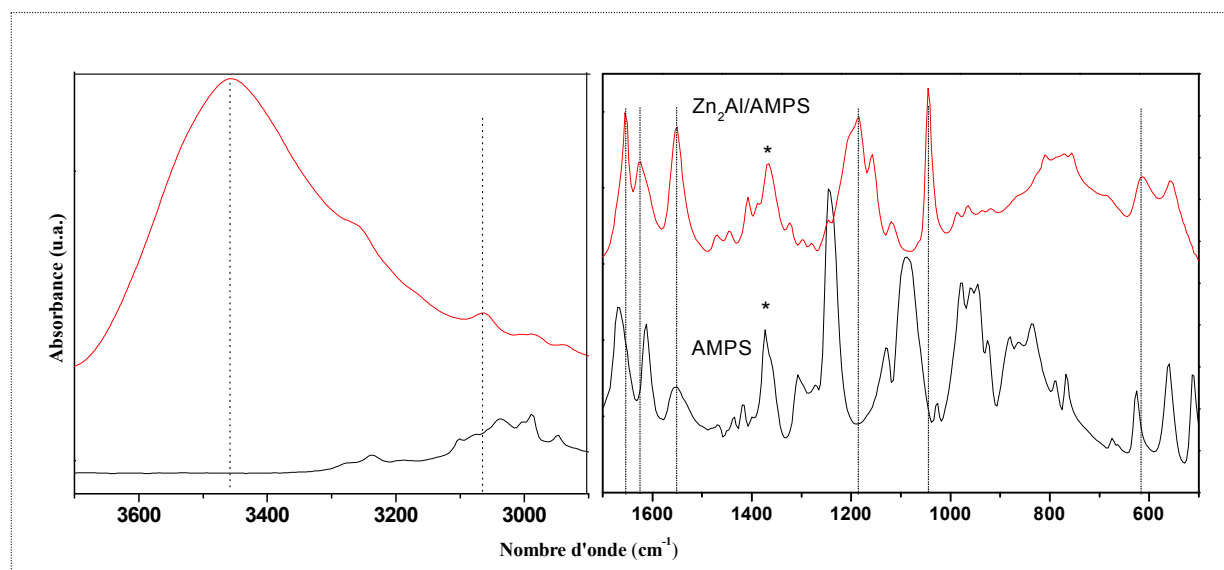
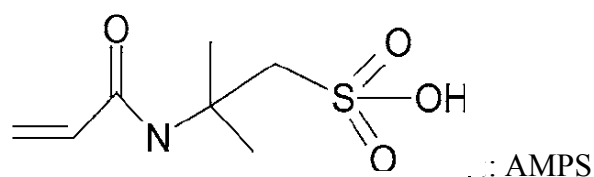


Fig. 17 : spectre IR de AMPS et $\text{Zn}_2\text{Al/AMPS}$ (* 1385cm^{-1} bande caractéristique de l'amide)

Les spectres IR des phases hybrides avant et après traitement thermique sont donnés sur la figure 18. On remarque une nette diminution d'intensité de la bande de vibration à 1628cm^{-1} caractéristique de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ avec l'augmentation de température. Cette bande de vibration a totalement disparu à 250°C , démontrant à nouveau que la polymérisation *in-situ* est réalisée.

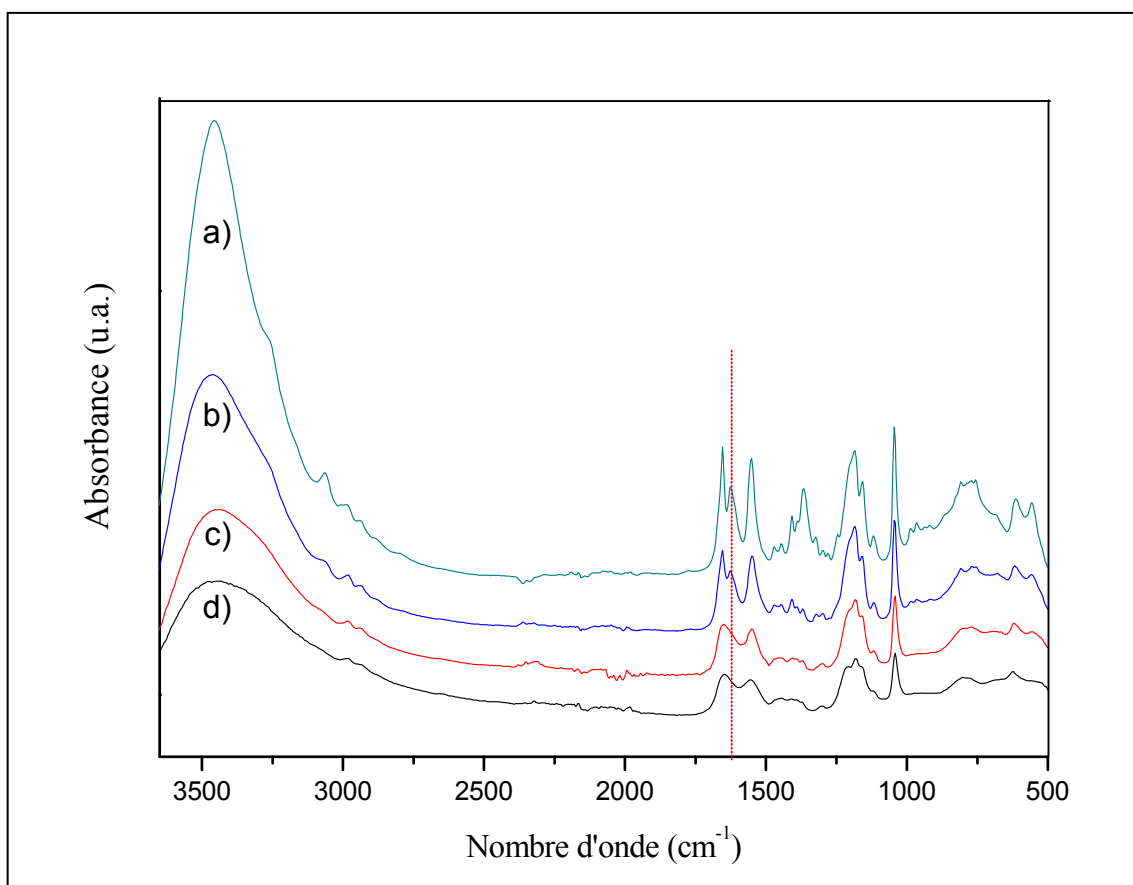


Fig. 18 : spectre IR des phases $Zn_2Al/AMPS$ a) 25°C, B) 200°C, C) 225°C, d) 250°C

Dans la partie suivante, on décrit une autre phase hybride dérivée à partir du poly (AMPS). Des explications plus détaillées sur la procédure de préparation seront discutées dans le paragraphe suivant :

_ Les autres formes sont obtenues par intercalation de AMPS après traitement thermique avec la charpente hôte Zn_2AlCl . Une fois l'échange réalisé (24 heures), le matériau est centrifugé et séché à température ambiante.

Dans notre étude, AMPS se présente sous deux formes :

1- Après traitement à une température de 185°C pendant 4 heures sous air, la couleur de AMPS passe du blanc au marron et la poudre initiale devient une mousse. Au cours de cette opération, les fonctions acrylamide ($C=C-CO-NH$) se sont polymérisées. Le polymère poly(AMPS) est ensuite incorporé à pH = 9 en quantité correspondant à une c.e.a de 12 pour donner la phase hybride H'(C).

2- AMPS est traité thermiquement à 185°C après sa dispersion en solution aqueuse. L'AMPS passe d'une poudre blanche à une poudre noire. Poly(AMPS) ainsi obtenu conduit à H'(C) après coprécipitation à pH = 10 ceci toujours en adoptant une quantité correspondant à une c.e.a de 12.

- **DRX:**

Les diffractogrammes X des phases hybrides formées à partir du poly(AMPS) sont présentés sur la Figure 19a.

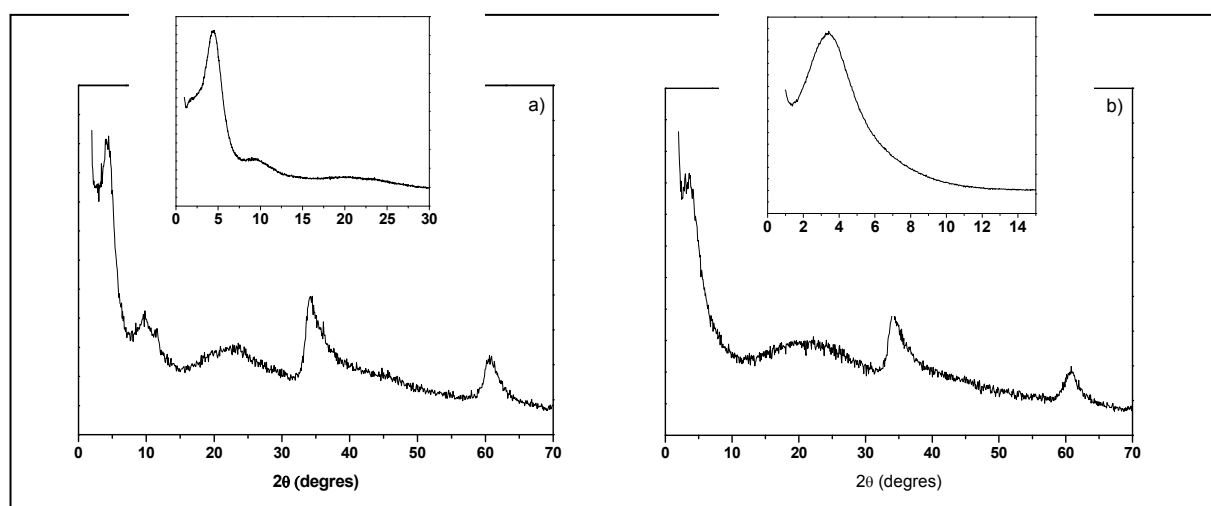


Fig. 19a : Diffractogrammes de la phase a) H'(C) et b) H''(C)

Les diffractogrammes obtenus de a) H'(C) et b) H''(C) sont différents de ceux de la phase incorporée par le monomère tensio-actif. Les matériaux préparés à partir du poly(AMPS) présentent en effet de larges pics de diffraction résultant d'une structure mal définie. La distance interlamellaire observée de 2,054 nm pour H'(C) et de 2,45 nm pour H''(C), est légèrement plus grande que celle observée pour le monomère (1,83 nm). On remarque la conservation des raies supplémentaires (012) et (110), caractéristiques de l'ordre cationique au sein des feuillets.

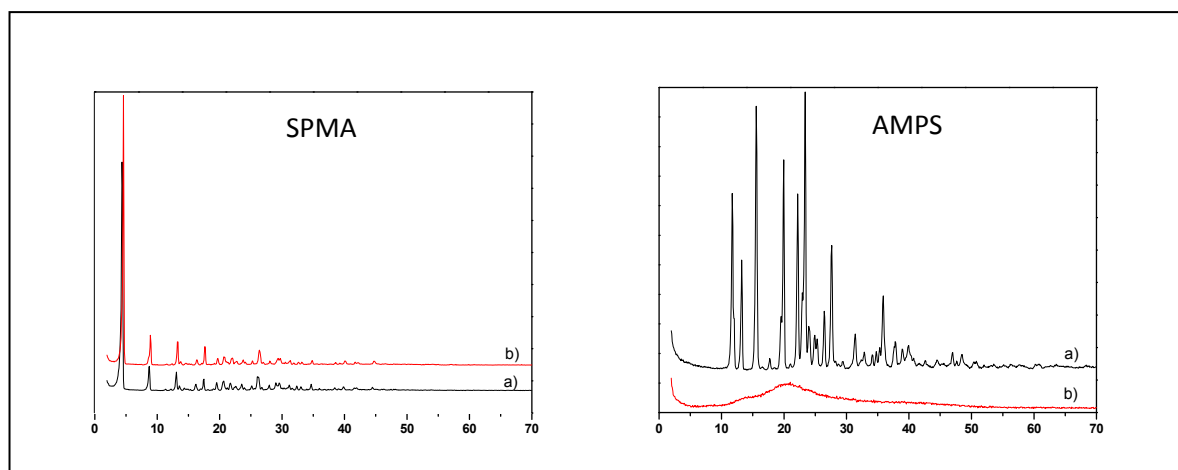


Fig. 19b : Diffractogrammes de a) SPMA et AMPS poudre et b) SPMA et AMPS après dissolution et évaporation à température ambiante

Dans la figure 19b, on montre que la poudre AMPS présente une structure tridimensionnelle puis amorphe après sa dissolution et évaporation à température ambiante (film transparent). Par contre dans le cas de SPMA on a toujours une structure dimensionnelle.

- **Etude par spectroscopie infrarouge**

Pour savoir si ce changement de structure est effectivement dû à un processus de polymérisation, nous avons caractérisé les phases hybrides par la spectroscopie IR. Dans la figure 20 on compare les spectres IR des phases hybrides formées à partir du poly(AMPS) à celui de la phase initiale H(C).

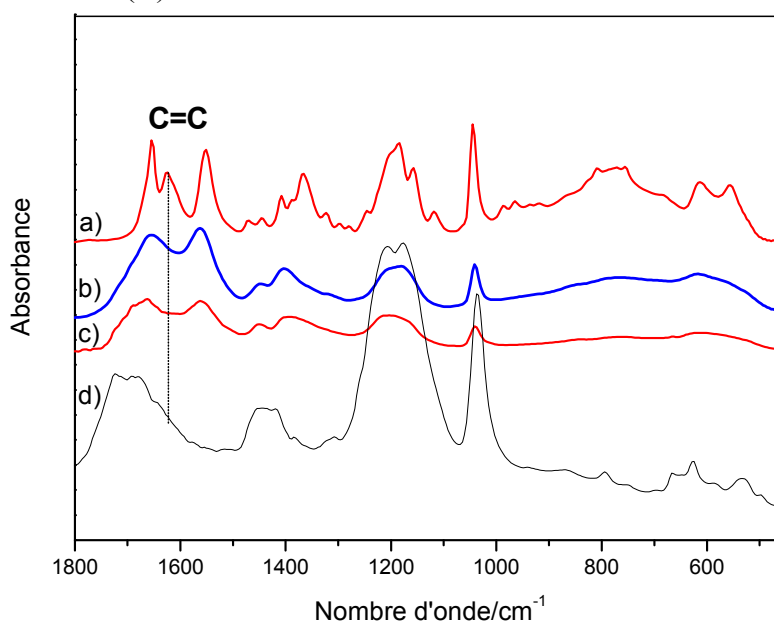


Fig. 20 : Spectre IR des phases : a) $Zn_2Al/AMPS$, B) $Zn_2Al/(AMPS)T$, C) $Zn_2Al/(AMPS)Tsol$, d) $(AMPS)T$

On remarque la disparition de la bande de vibration caractéristique de la liaison C=C dans le groupe fonctionnel, et ceci pour les deux phases obtenues à température ambiante. Ceci semble indiquer que AMPS soit déjà polymérisé avant son incorporation. Pour confirmer cette possibilité, une étude par spectroscopie RMN en condition MAS est réalisée sur les matériaux solides.

- **Etude par spectroscopie RMN :**

Comme nous l'avons vu précédemment (section DRX, AMPS), la poudre AMPS a une structure tridimensionnelle, au contraire de la structure SPMA qui est bidimensionnelle.

Après la dissolution de AMPS en solution aqueuse, le film transparent récupéré après évaporation présente une structure amorphe. Le film ainsi formé présente un spectre ^{13}C CP MAS proche de celui de la poudre AMPS mais avec deux pics supplémentaires plus larges (Fig.21). Le pic situé à 180 ppm est attribué à ^4C de la fonction carbonyle après ouverture de la double liaison $^6\text{C} = ^5\text{C}$, les carbones ^5C et ^6C se trouvent alors fortement décalés vers les hauts champs correspondant à un décalage chimique vers 40 ppm.

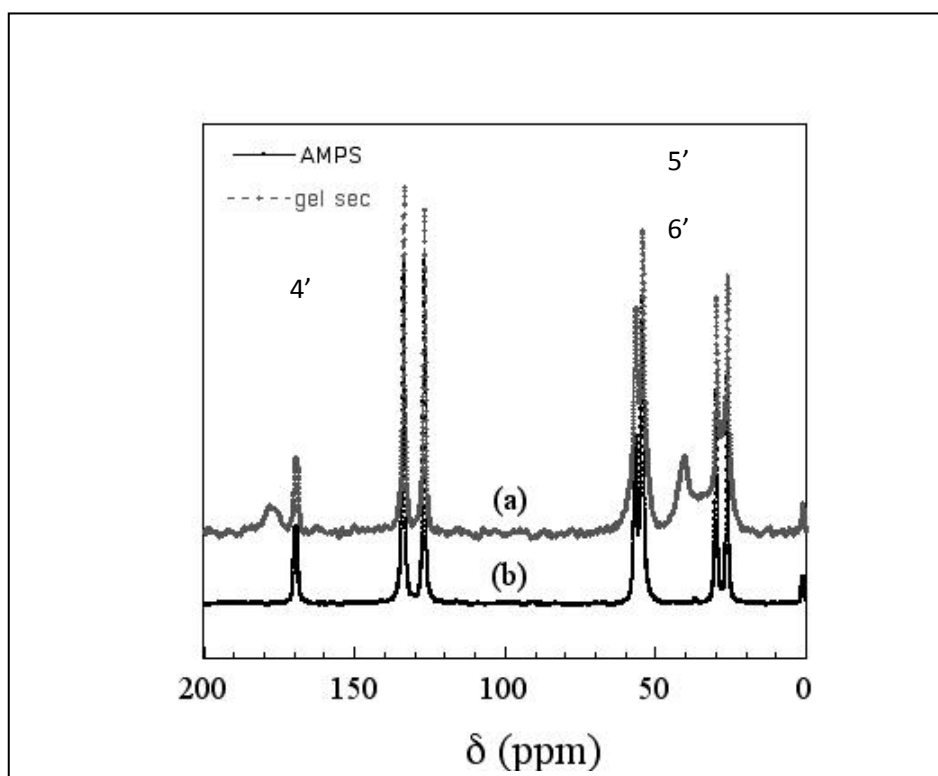


Fig. 21 : spectres RMN de a) gel séché à température ambiante et b) AMPS

La dissolution suivie de l'évaporation conduit à une polymérisation partielle de AMPS en poly(AMPS).

Les spectres de AMPS traité thermiquement, AMPS 185 ou bien le gel 185, conduisant aux phases hybrides $H'(C)$ et $H''(C)$ sont présentés dans la figure 22. On remarque la disparition complète des pics caractéristiques de ^{13}C et ^{15}N dans le cas du gel traité thermiquement. Cette disparition demeure incomplète dans le cas de la poudre traitée à la même température. On remarque aussi que la largeur des pics de résonance est très différente entre les deux « poly(AMPS) » formés. Les pics du **gel** traité thermiquement sont beaucoup plus fins, ceci indique une plus grande mobilité ainsi qu'une meilleure organisation structurale (collective). Les pics de résonance ^{13}C , ^{15}N et ^{31}P restent définis alors qu'ils sont très larges dans le cas de la poudre directement traitée thermiquement. Cette différence est à relier à la mise en place de l'organisation bidimensionnelle dans le cas du gel traité appropriée pour la connexion des fonctions acrylamide alors que la polymérisation par voie sèche se réalise au prix d'un fort désordre structural du polymère formé.

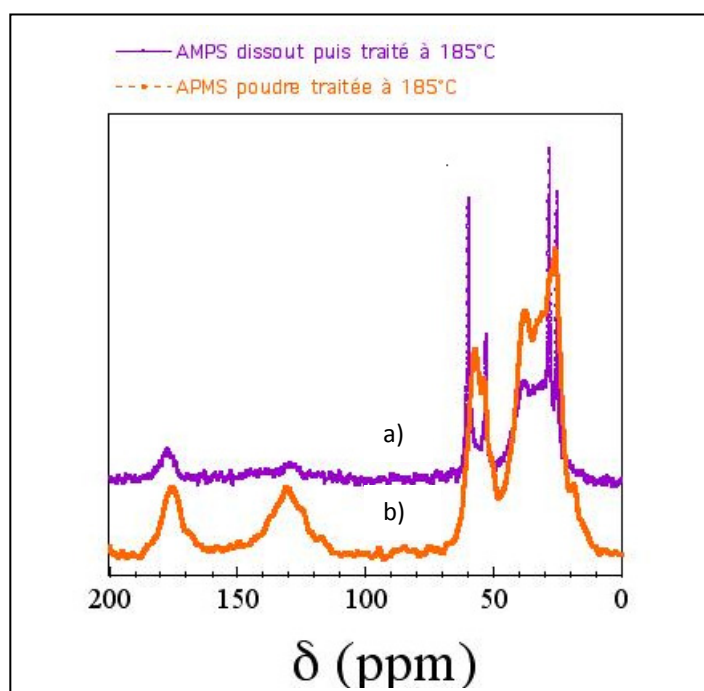


Fig. 22 : spectres RMN de a) gel 185°C et b) AMPS 185°C

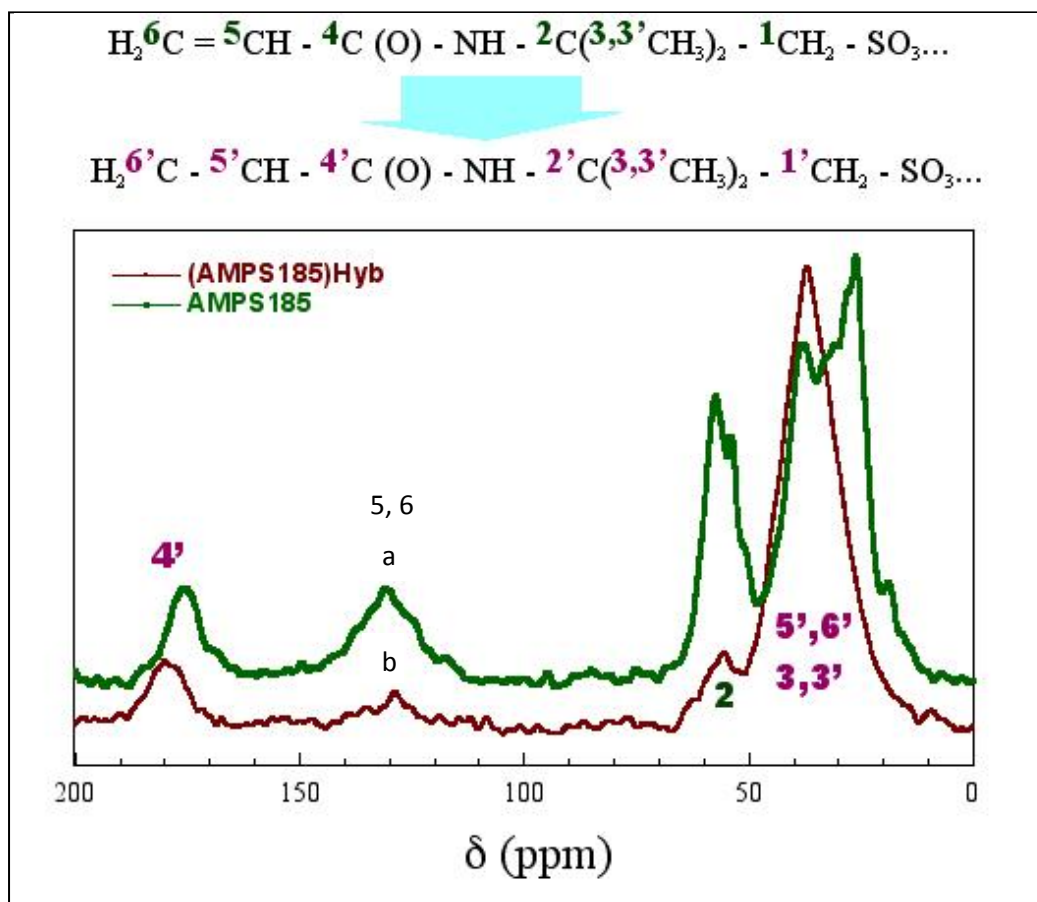


Fig. 23 : spectres RMN de a)AMPS 185 et b)Zn₂Al/(AMPS185)

Si l'on compare maintenant les phases hybrides associées, on remarque que celle formée à partir de AMPS-185 présente un spectre ^{13}C CP MAS caractéristique d'un fort désordre de la partie organique (Fig.23). Le spectre obtenu est beaucoup moins défini que celui observé dans le cas de la polymérisation *in-situ*.

Cette différence dans la résolution des pics de résonance est encore plus remarquée pour AMPS gel 185 et la phase hybride correspondante où pour cette dernière un large massif à deux principales composantes est observée vers 40 ppm (Fig.24). Le spectre des deux phases hybrides $\text{H}'(\text{C})$ et $\text{H}''(\text{C})$ sont relativement comparables.

Il convient de remarquer que, comme pour SPMA, l'incorporation de poly(AMPS) en très grande partie polymérisée mais avec quelques monomères subsistant (présence des pics ^5C et ^6C) conduit à l'observation du poly(AMPS) seul.

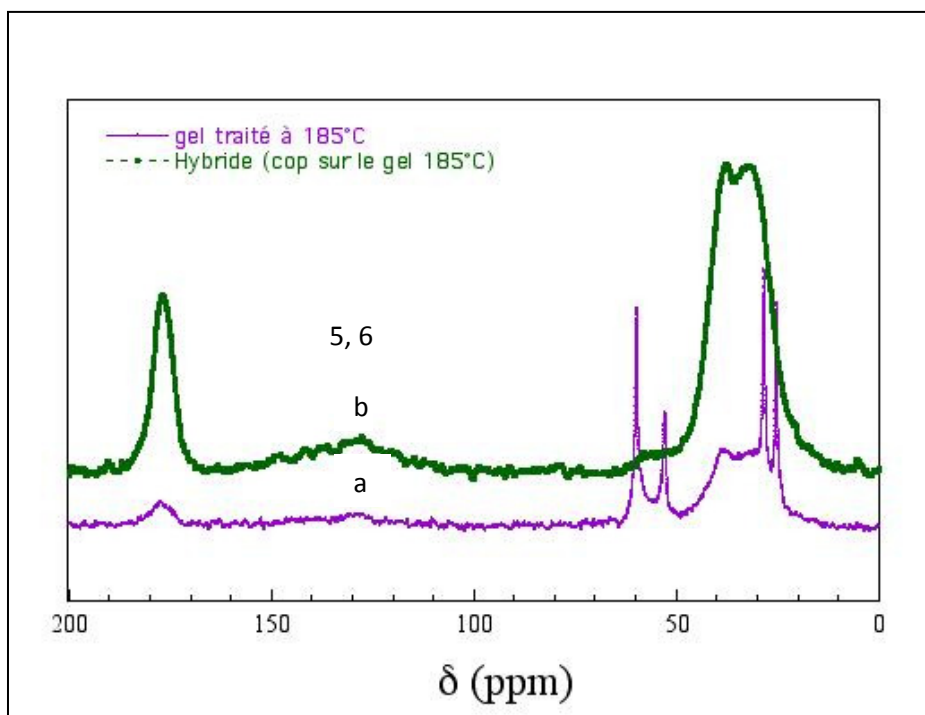


Fig. 24 : spectres RMN de a) gel traité à 185°C et b) $Zn_2Al/(AMPS)Tsol$

L'étude RMN a permis de confirmer la polymérisation de AMPS que cela soit par traitement thermique direct ou bien après dissolution /évaporation (Fig.25).

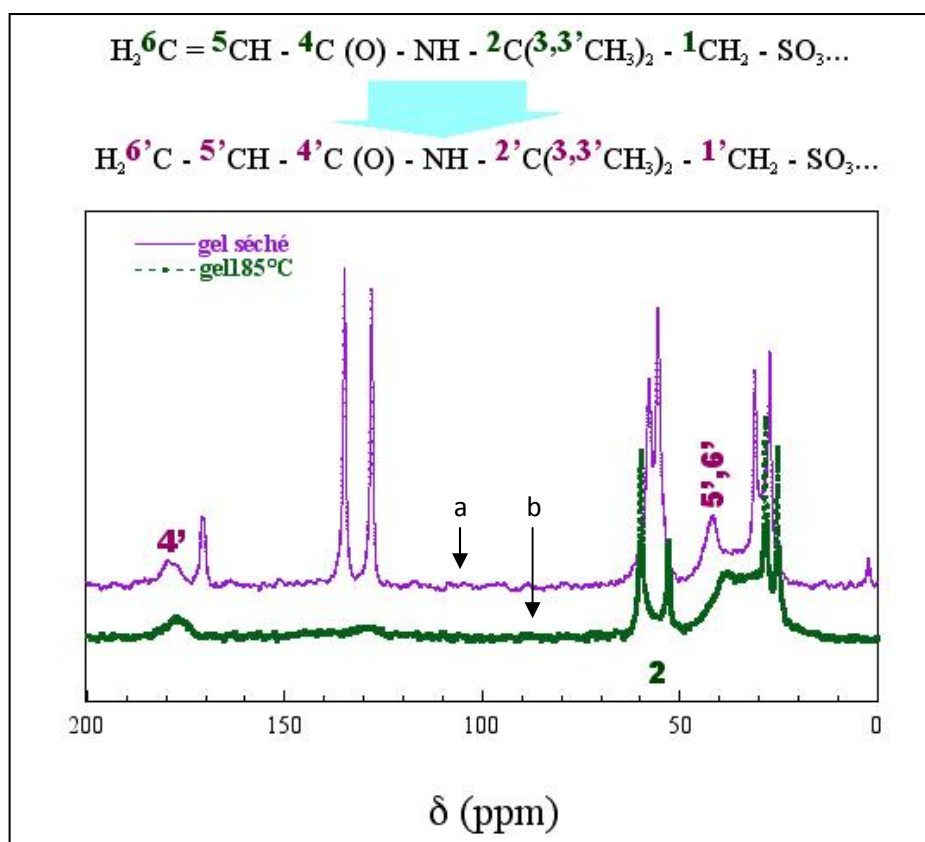


Fig. 25 : Spectres RMN de a) gel séché à température ambiante et b) séché à 185°C

Les polymères formés présentent un ordre structural très différent, en revanche, après leur incorporation par réaction d'échange, les polymères semblent semblables et beaucoup plus désordonnés que celui formé par le processus de polymérisation *in-situ*.

III. Comportement thermique des phases HDL [AMPS] :

Les thermogrammes du précurseur [Zn-Al-Cl] et des différentes phases hybrides [Zn₂Al/AMPS] sont regroupés sur les figures 26 et 27.

Le comportement thermique du précurseur [Zn-Al-Cl] a été largement étudié dans la littérature. Les phénomènes de déshydratation et de déhydroxylation interviennent entre 150 et 250°C. La perte de masse entre 500 et 650°C est, quand à elle, attribuée à la perte des ions chlorures. Jusqu'à une température de 400°C, les pertes de masse sont attribuées à la déshydratation et à la déhydroxylation de la structure. A plus hautes températures, l'effondrement de la structure lamellaire conduit à une réaction entre les cations intralamellaires et les groupes sulfonate, donnant lieu à des phases intermédiaires, tels que Zn₃O(SO₄)₂ ou ZnS, selon l'atmosphère, et à la formation des oxydes de métaux. A 600°C, la nature des produits de dégradation devient différente.

Le comportement thermique des hydroxydes métalliques lamellaires est fortement dépendant de la composition chimique et de leurs propriétés morphologiques. Une étude sur la décomposition thermique de ces matériaux a été réalisée par analyse thermogravimétrique et diffraction des rayons X en température afin de regarder l'effet de ces paramètres.

A partir des analyses thermogravimétriques sous air (TGA) on peut calculer les formules chimiques de différentes phases HDL (Fig.26-27). En effet à 1000°C sous air seuls les oxydes ZnO (zincite) et ZnAl₂O₄ (spinel) sont stables, la réaction de décomposition thermique peut s'écrire de la façon générale suivante : $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{« Zn}_2\text{AlO}_{7/2} \text{ »}$

a) [Zn-Al-Cl]: $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{Cl}_{0,99.3,21} \text{H}_2\text{O}$

b) H(C): [Zn-Al-AMPS]: $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{AMPS}_{0,79.2,79} \text{H}_2\text{O}$

c) H'(C): [Zn-Al-(AMPS)_{185°C}] : $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{AMPS}_{0,91.5,5} \text{H}_2\text{O}$

d) H(C)T : [Zn-Al-AMPS]_{250°C} : $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{AMPS}_{0,74.2,44} \text{H}_2\text{O}$

e) H''(C) : [Zn-Al-(AMPS)_{185sol}] : $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \text{AMPS}_{0,98.5,85} \text{H}_2\text{O}$.

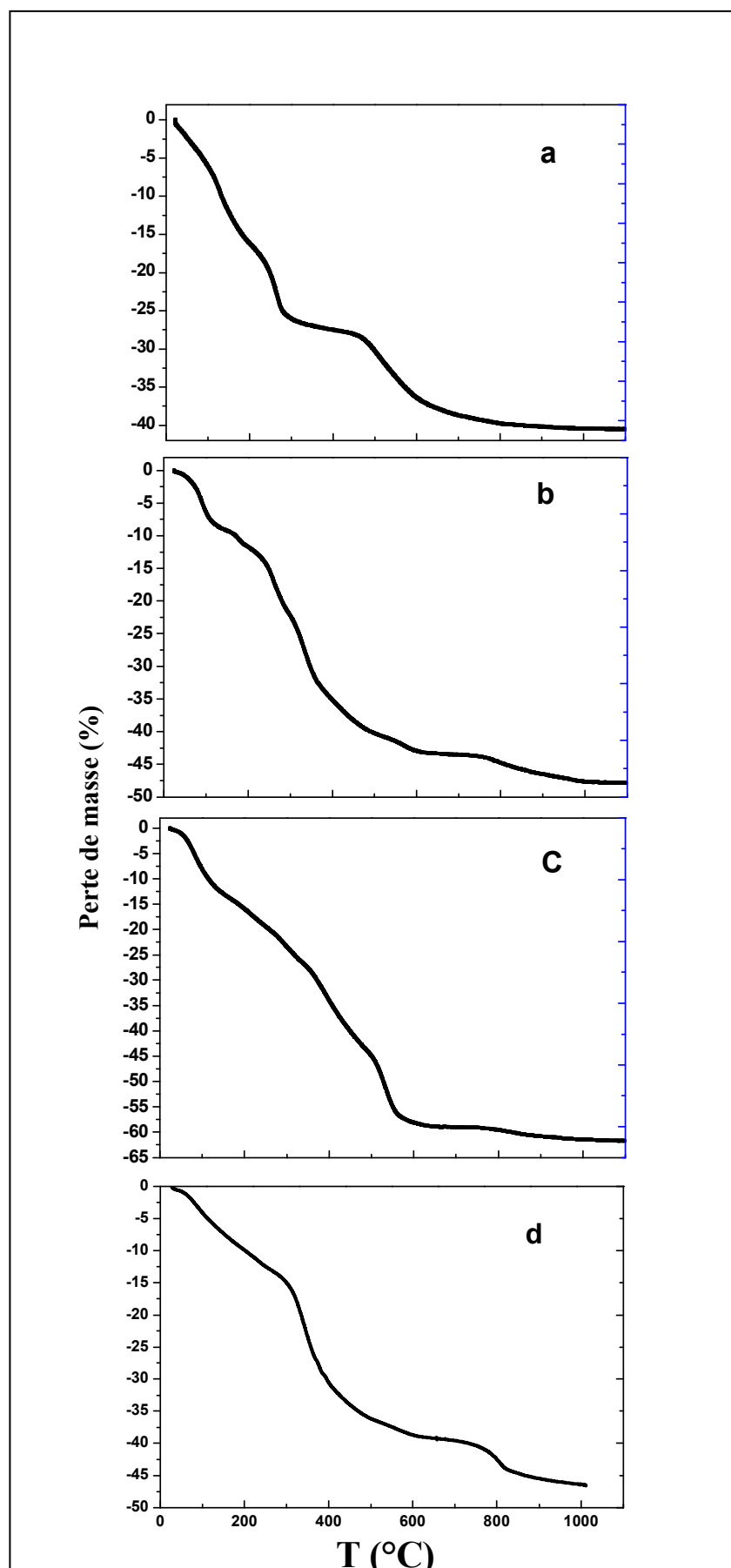


Fig. 26 : Analyse thermogravimétrique des phases a) Zn-Al-Cl, b) H(C), c) H'(C), d) H(C)T

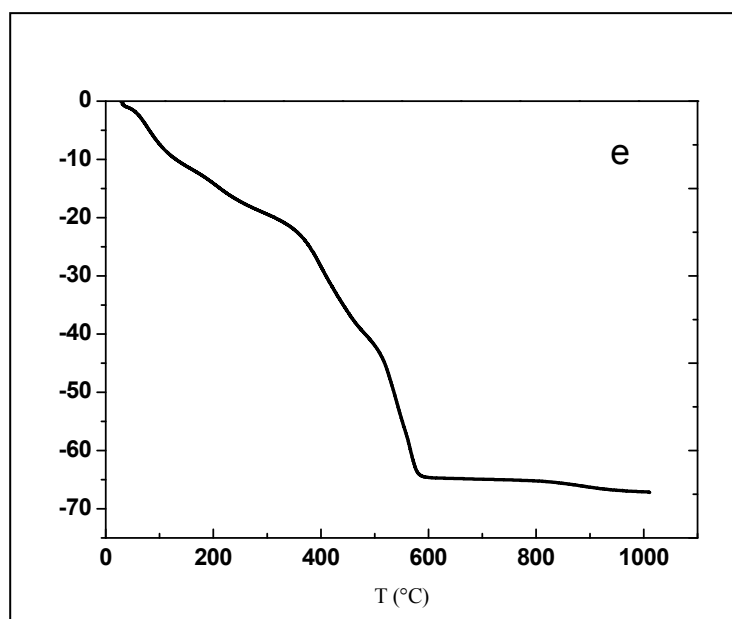


Fig. 27 : Analyse thermogravimétrique de phase e) H''(C)

IV. Evolution structurale en fonction de la température

L'évolution structurale en fonction de la température est suivie par une analyse in-situ en diffraction des rayons X sous flux d'air constant. De manière générale, l'analyse des diffractogrammes révèle une stabilité structurale assez faible pour le précurseur [Zn-Al-Cl]. L'effondrement de la structure lamellaire est en effet observé dès 200°C. A plus hautes températures ($T \geq 350^\circ\text{C}$), les pics de diffraction observés sont caractéristiques de l'oxyde ZnO, dont la cristallinité augmente en fonction de la température. Deux pics supplémentaires (localisés à $2\theta = 31,5$ et 57°) apparaissent à 700°C, ils sont caractéristiques de la phase spinelle ZnAl_2O_4 (Fig.28a). En revanche, la présence de la molécule organique AMPS entre les couches de l'HDL provoque un retard dans la destruction de la structure lamellaire, ainsi que dans la formation de l'oxyde ZnO. La structure lamellaire est maintenue jusqu'à une température de 300°C pour la phase hybride H(C), (d_{003} passe de 1,83 à 1,51 nm). Sous azote, la stabilité lamellaire est augmentée jusqu'à 350°C, le rétrécissement de la structure lamellaire est par contre similaire passant de 1,83 à 1,54 nm. La zincite ZnO est observée à 400°C lors du traitement sous air et à 500°C sous azote.

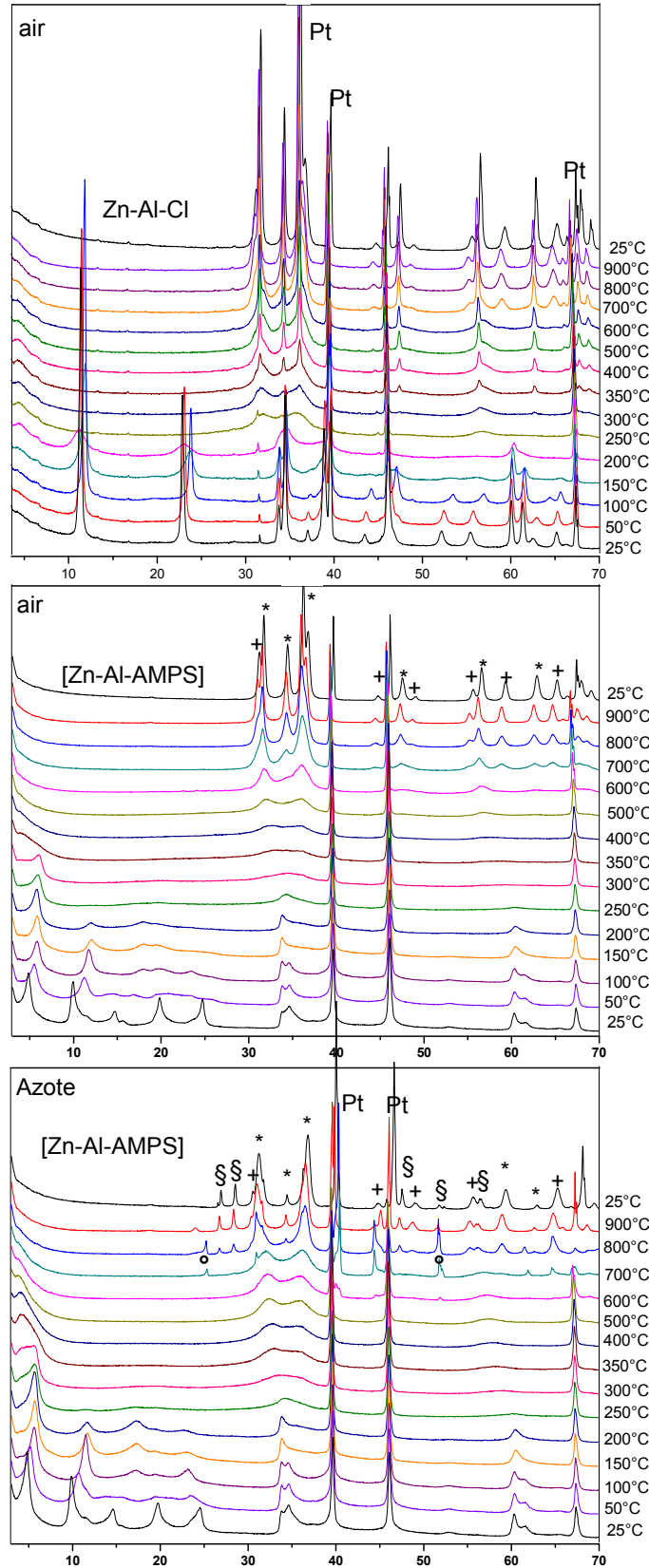
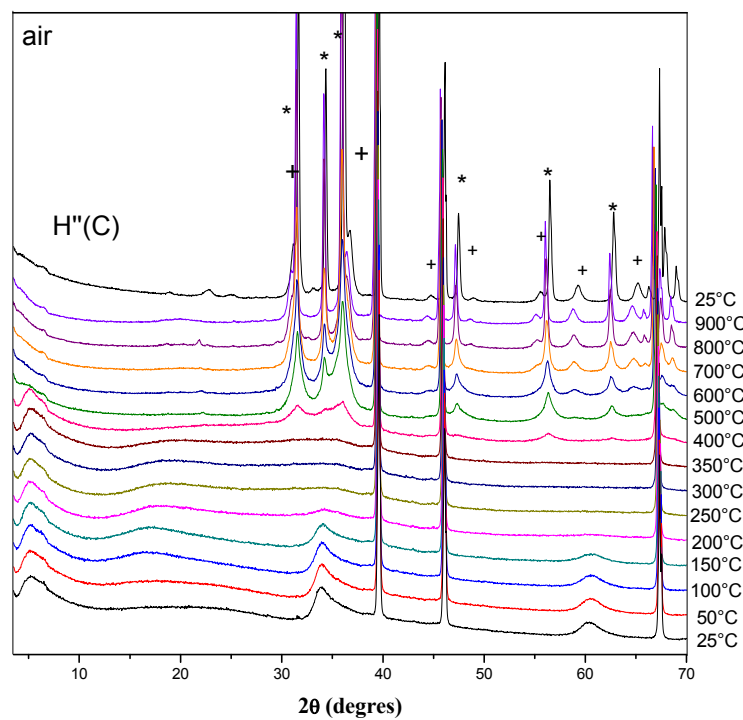
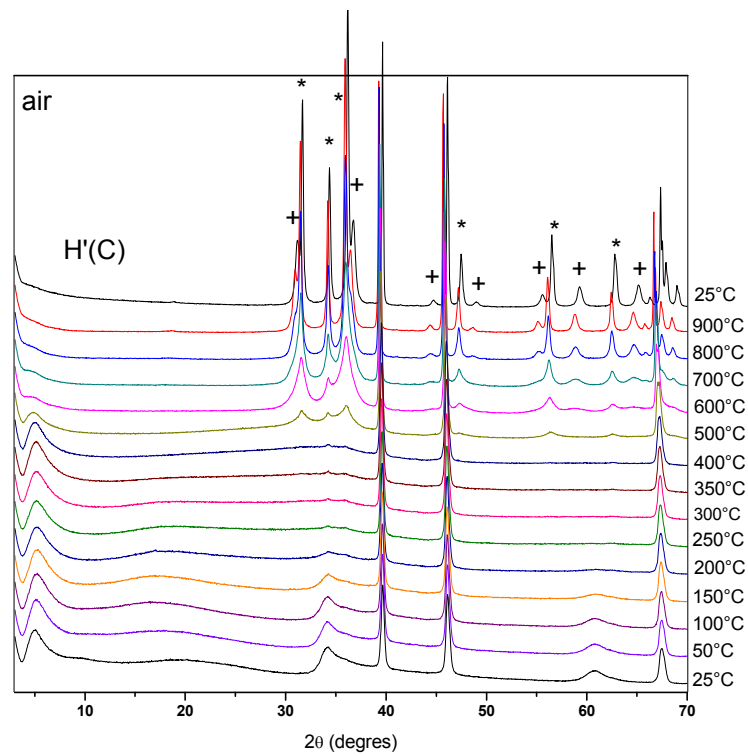


Fig. 28 a: Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [Zn-Al-Cl] air et [Zn-Al-AMPS] : air et azote. Les symboles : * représentent ZnO, zincite (PDF/36-1451); + ZnAl₂O₄, gahnite (PDF/5-0669); § ZnS (PDF/5-0492); ° ZnAl₂S₄ (PDF/89-4210).



*Fig. 28b: Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [H'(C)] air et [H''(C)] : air. Les symboles : * représentent ZnO, zincite (PDF/36-1451); + ZnAl₂O₄ gahnite (PDF/5-0669).*

Aux températures intermédiaires (**700°C**), la dégradation des deux phases hybrides procède de façon similaire. Les phases H'(C), H''(C) et la phase H(C) (sous air) se décomposent pour former ZnO et ZnAl₂O₄ (Fig.28a, b). Par contre, pour la phase [Zn-Al-AMPS] (sous azote) à 700°C, on observe la formation de deux pics supplémentaires caractéristiques de ZnAl₂S₄ à $2\theta = 25,198$ et $51,731^\circ$. Cette phase sert de « phase-réservoir » et disparaît à 900°C. Les diffractogrammes enregistrés à **900°C** sont similaires, indiquant un effondrement total de la structure et la formation de l'oxyde et de la phase spinelle ZnAl₂O₄, et ceci quelque soit l'anion interlamellaire AMPS ou bien poly(AMPS). Des différences significatives sont observées pour la phase hybride [Zn-Al-AMPS] sous azote (Fig.28a azote), les produits de dégradation sont différents de ceux obtenus sous air (Fig.28a air), la phase ZnS se forme à partir de températures supérieures à 800°C.

D'autres questions se posent quant à l'effet de la stabilité lamellaire et celui de la nature de l'atmosphère sur le processus de polymérisation in-situ.

Pour répondre à ces questions, des expériences sous vide dynamique ont été réalisées.

On place la phase hybride sous vide secondaire puis on augmente la température de 25°C à 250°C puis on augmente de 10°C en 10°C jusqu'à 620°C.

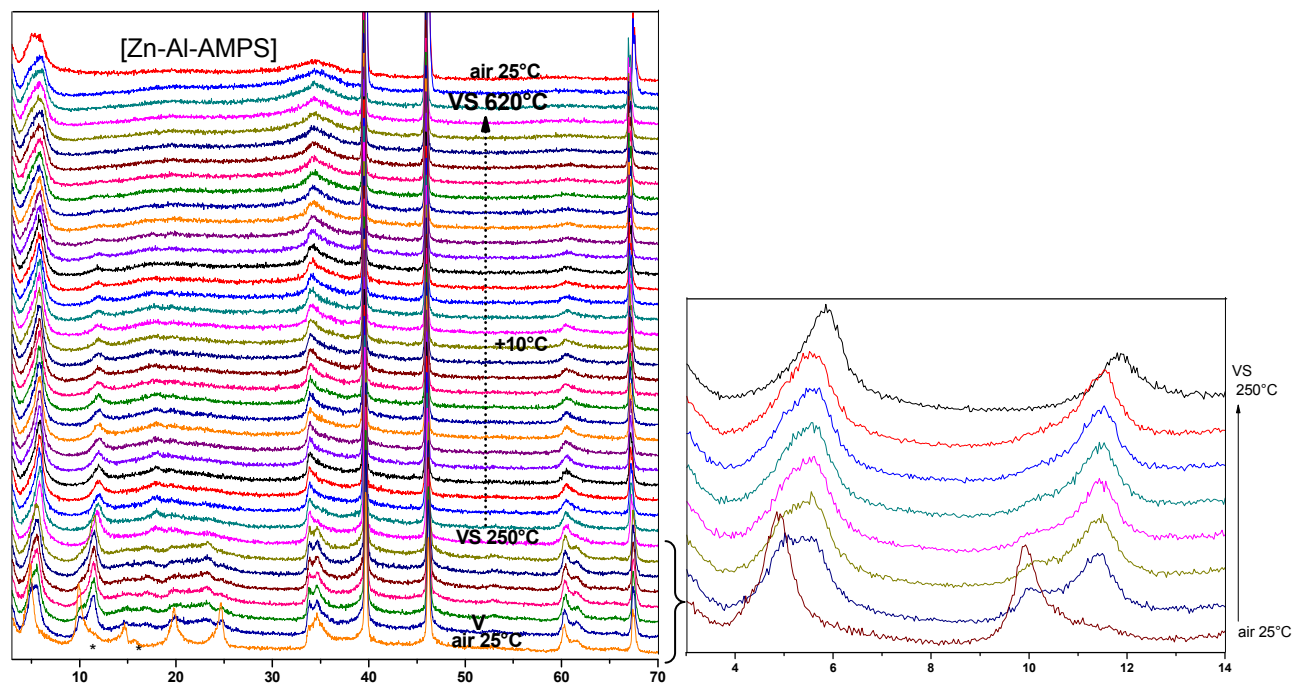


Fig. 29: Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [Zn-Al-AMPS] : vide secondaire et en chauffant de 25°C à 250°C puis de 10°C en 10°C jusqu'à 620°C [VS : vide secondaire] ; * :Zn₂AlCl de départ ; à droite : Zoom

On observe avec l'augmentation de température une diminution notable des intensités diffractées mais la structure lamellaire est maintenue jusqu'à haute température $\sim 450^\circ\text{C}$ sous vide secondaire. Ceci s'accompagne d'une diminution de la distance interlamellaire 1,83 à 1,53 nm [620°C] puis 1,67 nm après remise à l'air à 25°C. Pendant ce traitement sous vide secondaire la formation de ZnO et ZnAl_2O_4 est évitée. Il s'avère que le vide secondaire retarde la formation des produits de décomposition mais aussi le phénomène de polymérisation *in-situ*.

Le rétrécissement de l'espace interlamellaire ($\Delta d \sim 0,3$ nm) [Fig.29 zoom] suggère une forte interdigitation des molécules AMPS, les fonctions acrylamide ne sont plus proches les unes des autres et le chemin de polymérisation n'est donc plus disponible.

Pour savoir si la nature de l'atmosphère joue un rôle sur le phénomène de polymérisation *in-situ*, des expériences DRX en fonction de la température sont réalisées sous azote.

Après une première montée en température au cours de laquelle est observée une diminution progressive de l'intensité des pics de diffraction ainsi qu'un décalage vers les plus grands θ dès les basses températures $T < 75^\circ\text{C}$, le traitement thermique est arrêté et la phase est remise à l'air. La phase hybride semble alors se « régénérer », le pic de diffraction 003 se décale vers les plus bas θ pour revenir à sa position initiale. Un traitement sous une atmosphère 100% RH provoque un décalage supplémentaire, la distance interlamellaire est alors de 1,93 nm (Fig.30).

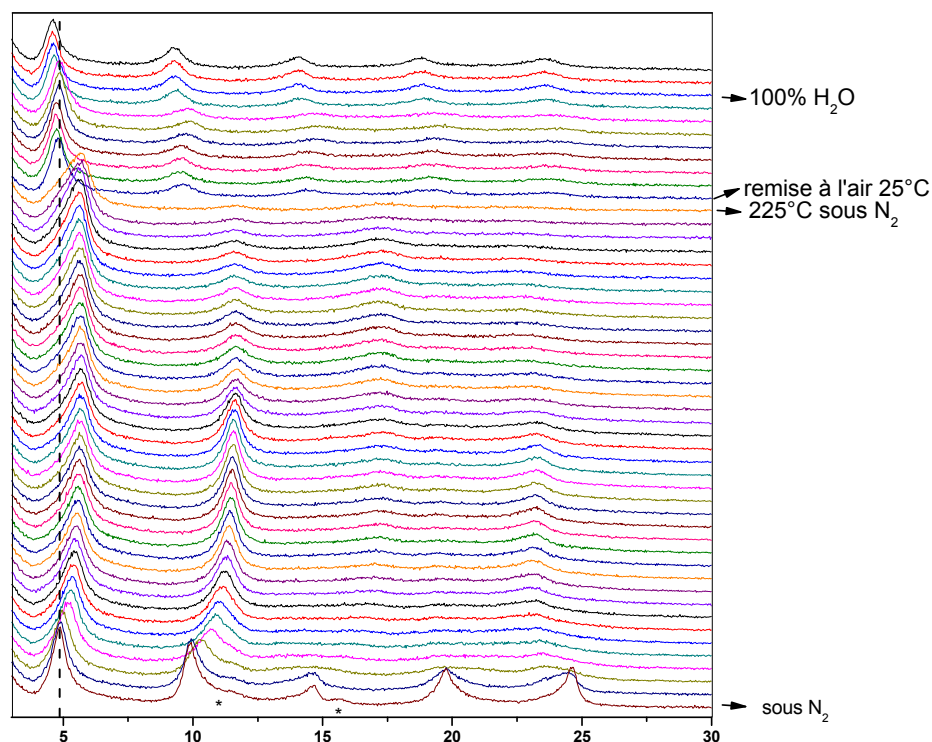


Fig. 30: Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [Zn-Al (AMPS)] : sous azote ; on chauffe jusqu'à 50°C puis de 5°C en 5°C jusqu'à 225°C puis une remise à l'air 25°C enfin on le met sous humidification 100% H_2O , * : Zn_2AlCl

Des résultats précédents, nous pouvons conclure que le traitement thermique sous azote jusqu'à 225°C ne semble pas provoquer la polymérisation in-situ, la diminution de la distance interlamellaire est alors réversible et imputable à la perte des molécules d'eau interlamellaire.

Un protocole expérimental semblable a été adapté sous air (Fig.31). La diminution de la distance interlamellaire est cette fois plus importante $\Delta d = 1,83 - 1,48 = 0,35$ nm et irréversible. En effet la remise à l'air de l'échantillon ne modifie pas le diagramme de rayons X. Ces résultats nous montrent l'irréversibilité du processus, qui a été identifié par les spectroscopies RMN et IRTF comme étant la polymérisation de AMPS.

Il convient en effet d'être prudent avant d'affirmer par la technique de diffraction seule la possibilité ou non du processus de polymérisation. En effet $H'(C)$ et $H''(C)$ présentant des distances interlamellaires de l'ordre de 2 nm alors que pour $H(C)T$, $T=225^\circ C$, une distance beaucoup plus petite est observée (1,48 nm). Ceci suppose un arrangement plus difficile pour le poly(AMPS) dans ce dernier cas, comme suggéré par la largeur des pics de résonance de $H(C)T$ comparés à ceux de $H'(C)$ ou bien de $H''(C)$.

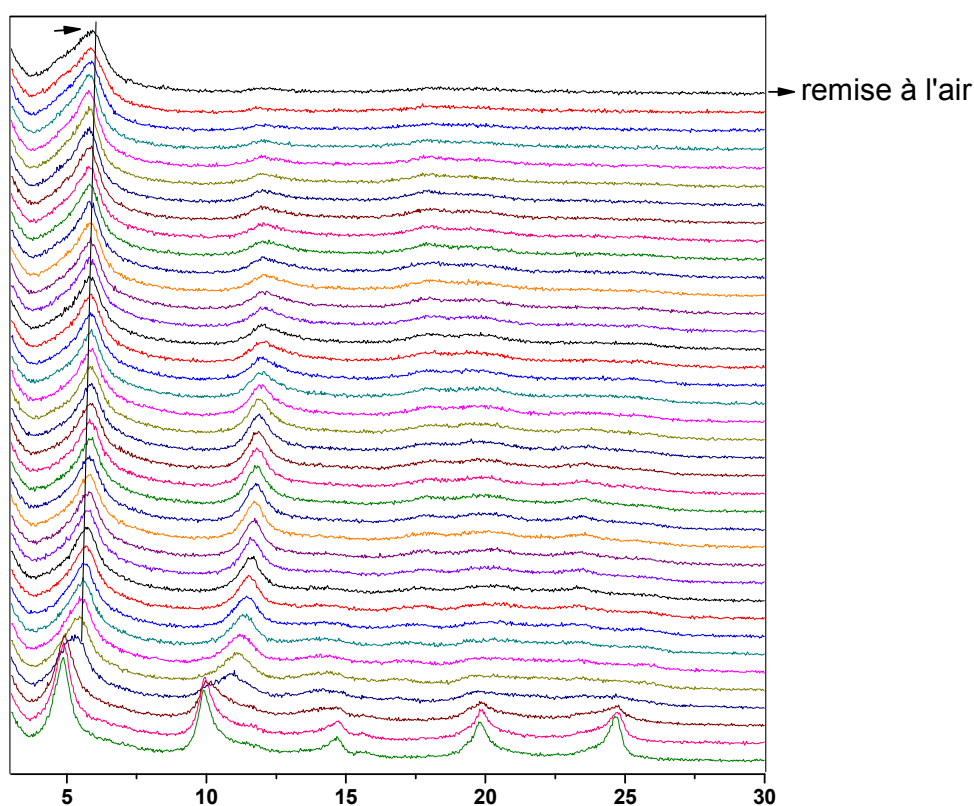


Fig. 31 : Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [Zn-Al-AMPS] : sous air jusqu'à 225°C.

Les conditions DRX in-situ sont reproduites en appliquant après chaque montée en température un retour à la température de 25°C (Fig.32, 33).

Dès la première montée à 50°C, le retour à 25°C est totalement réversible pour la phase traitée sous azote alors qu'il n'est que partiel sous air. Cette différence de réversibilité s'accroît en fonction de la température.

Après 100°C, le retour à 25°C sous N₂ s'accompagne de deux populations, à savoir la phase hybride initiale et la phase contractée, le temps nécessaire à la réversibilité complète étant plus important que le temps d'enregistrement du diagramme X. Ceci nous indique également la présence des deux phases hybrides seules, aucune phase intermédiaire n'est observée.

La réversibilité dans un cas ou la non réversibilité dans l'autre cas pour les domaines des basses températures posent des questions puisque le phénomène de polymérisation de AMPS ne peut alors être en jeu ($T < 200^\circ\text{C}$) (voir RMN).

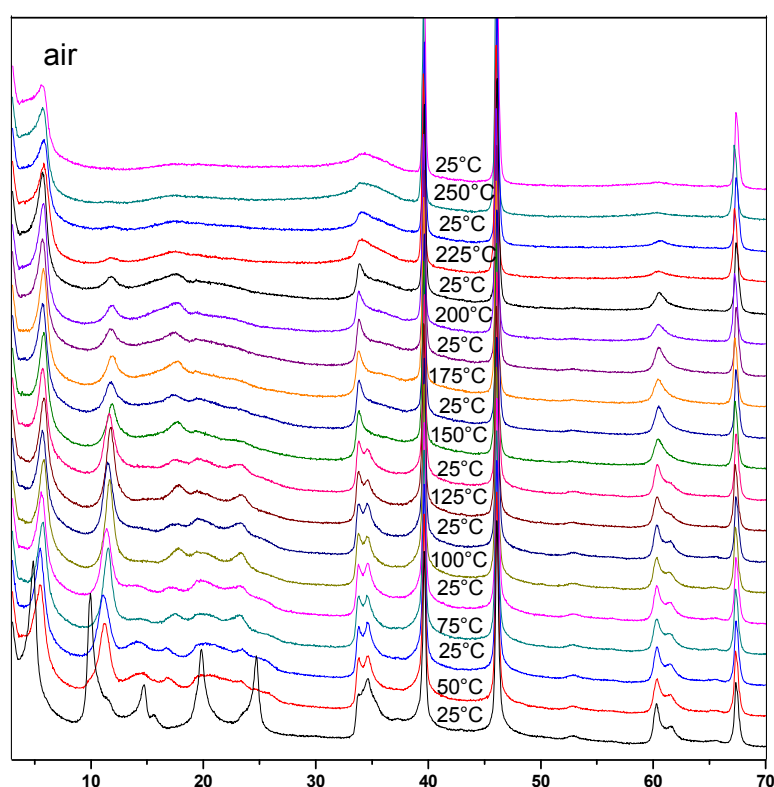


Fig. 32 : Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [Zn-Al-AMPS] : a) sous air ; 25°C en 25°C jusqu'à 250°C et un retour à 25°C après chaque montée en T°C.

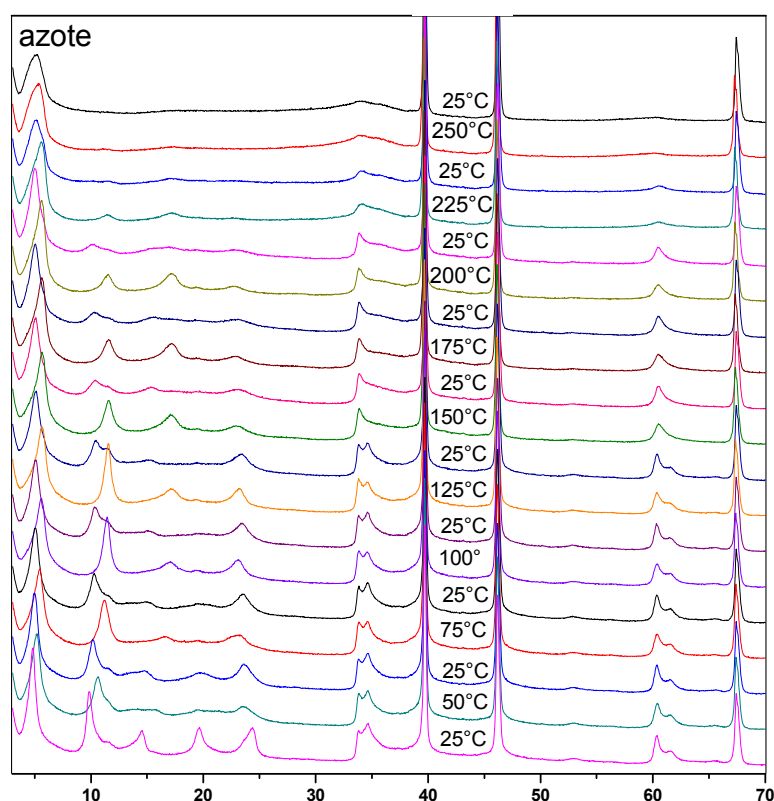


Fig. 33 : Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [Zn-Al-AMPS] : b) sous azote ; 25°C en 25°C jusqu'à 250°C et un retour à 25°C après chaque montée en T°C.

Nous avons voulu connaître l'effet de la pression sur la réalisation ou non de la polymérisation. Un vide primaire (10^{-2} torr) est alors appliqué pendant le traitement thermique (Fig.34). Comme précédemment sous vide secondaire (10^{-4} torr), la structure lamellaire se comprime de $\Delta d = 1,83 - 1,53 = 0,3$ nm (zoom de la Fig. 32). Une fois la structure contractée et stabilisée, le traitement thermique est ensuite appliqué jusqu'à 250°C. La remise à l'air provoque le retour à la distance interlamellaire initiale et donc la réversibilité totale du phénomène.

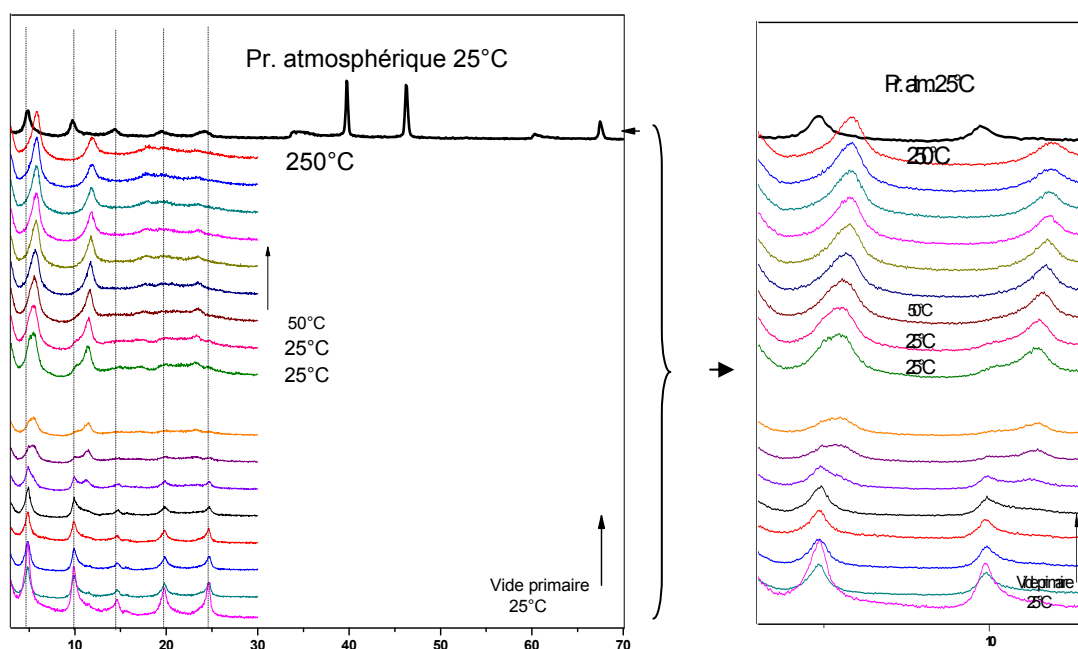


Fig. 34 : Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [Zn-Al-AMPS] : la phase est placée sous vide primaire après on chauffe de 5°C en 5°C jusqu'à 250°C toujours sous vide primaire.

V. Préparation des nanocomposites polymères

Des nanocomposites ont été préparés par polymérisation radicalaire du styrène après dispersion de différents taux en charge hybride compatibilisée. Les charges utilisées sont les édifices inorganiques organiques caractérisés précédemment.

V.1. Techniques expérimentales

Comme nous l'avons vu, les matériaux de type hydrotalcite sont préparés soit par la méthode dite de coprécipitation¹⁷ soit par réaction d'échange. Les nanocomposites PS : Zn₂Al/monomère tensio-actif sont préparés par polymérisation en masse en utilisant le BPO (Benzoyle de peroxyde) comme initiateur (0.1% wt) et du styrène distillé¹⁸. Au cours de ce travail, des taux de 5%, 10% et 15% en masse sont utilisés pour la charge hybride. Expérimentalement, la charge est mélangée à un volume donné de styrène sous ultrasons à température ambiante, puis l'ensemble est placé sous atmosphère d'azote porté à une température de 90°C pendant 24 heures. Un séchage supplémentaire est effectué à 100°C pendant 2 heures puis sous vide à température ambiante pendant 12 heures afin d'évacuer toutes traces de styrène non polymérisées.

¹⁷ MIYATA, S., Clays Clay Miner. 31, 305 (1983)

¹⁸ LEROUX, F., MEDDAR, L., MORLAT-THERIAS, S., MAILHOT, B., GARDETTE, J.-L., Polymère, 46, 3571 (2005)

V.2. Caractérisation des nanocomposites polymères

Des films de polymères nanocomposites sont obtenus après pression à chaud (pression : 200 bars, $T = 200^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \text{ min.}$)

1- Cas de SPMA : [PS : H(A) ; PS : H(A)T] 10% en taux de charge.

1-a. Diffraction des rayons X

Les films sont caractérisés par la diffraction des rayons X (Fig. 35).

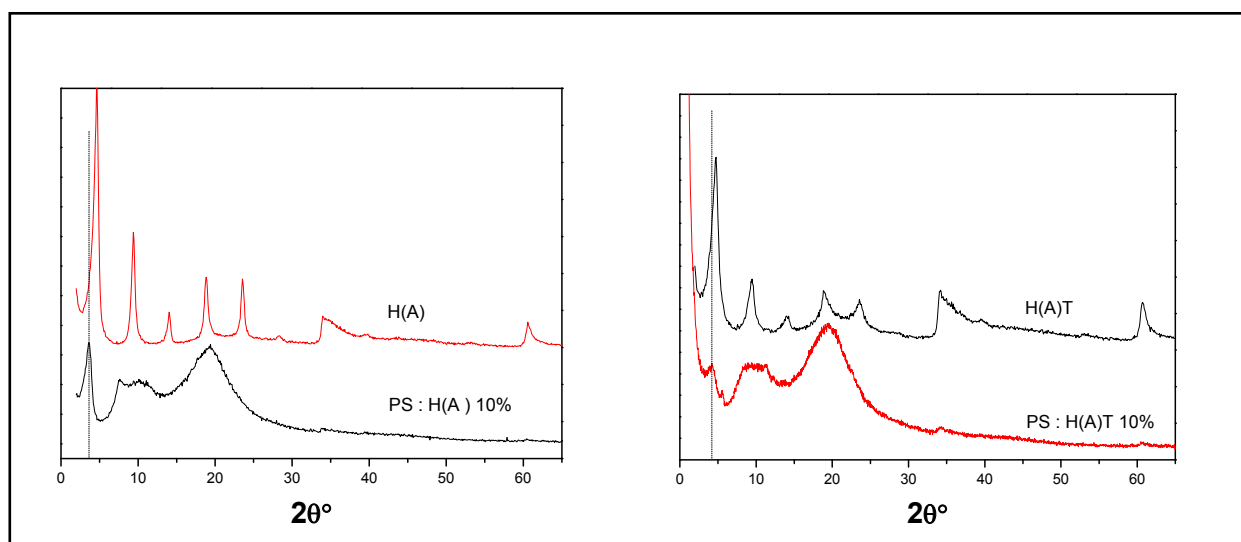


Fig. 35 : Diffraction des rayons X 1] H(A) ; 2] PS : H(A) ; 3] H(A)T ; 4] PS : H(A)T

Dans les deux cas, de larges contributions observées vers $2\theta = 20^{\circ}$ et vers $2\theta = 10^{\circ}$, sont attribuées à un état d'organisation dans le polystyrène qui est un polymère amorphe. Les deux polymères nanocomposites présentent une structure intercalée, puisque les pics de diffraction de la charge sont observés mais décalés. Par rapport aux distances interlamellaires initiales des matériaux hybrides, la distance observée pour les polymères nanocomposites s'en trouve augmentée. Sa valeur passe de 1,87 à 2,33 nm pour PS : H(A) et de 1,85 à 2,10 nm pour celle de PS : H(A)T. L'augmentation de l'espace interlamellaire correspond à une diffusion des chaînes du PS, et peut s'interpréter par une interaction active plus importante pour celle de PS : H(A) que PS : H(A)T entre le polymère et la charge hybride. En effet, il convient de noter que cette dilatation de la structure lamellaire ne peut pas s'expliquer par la polymérisation du SPMA : $\text{SPMA} \longrightarrow \text{poly}(\text{SPMA})$, ce processus s'accompagnant plutôt d'un rétrécissement de la distance interlamellaire.

Dans le cas de H(A), deux autres nanocomposites ont été préparés avec un taux de 5% et 15% de charge, dans la figure 36, on compare les diffractogrammes des nanocomposites obtenus avec différents taux de charge. L'augmentation de la distance interlamellaire $\Delta d = 2,33 - 1,87$

= 0,46 nm est égale dans les trois cas, ceci indique que la dilatation de la structure lamellaire de la charge suit un phénomène indépendant du taux de charge utilisé.

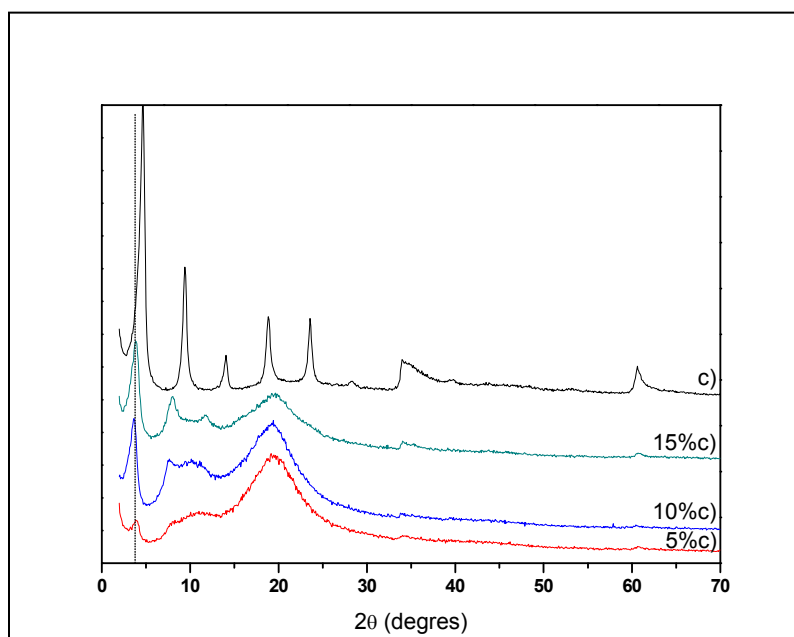


Fig. 36 : diffractions des rayons X de c) H(A) ; PS : 5%C ; PS : 10%C et PS : 15%C

1-b. IR :

Dans la figure 36a, on compare les spectres IR des phases hybrides H(A), H(A)T et ses nanocomposites polymères à 10% en charge. On observe les bandes de vibrations de S=O et S-O-C qui nous apportent des informations sur les liaisons entre les feuillets de la charge et le polymère.

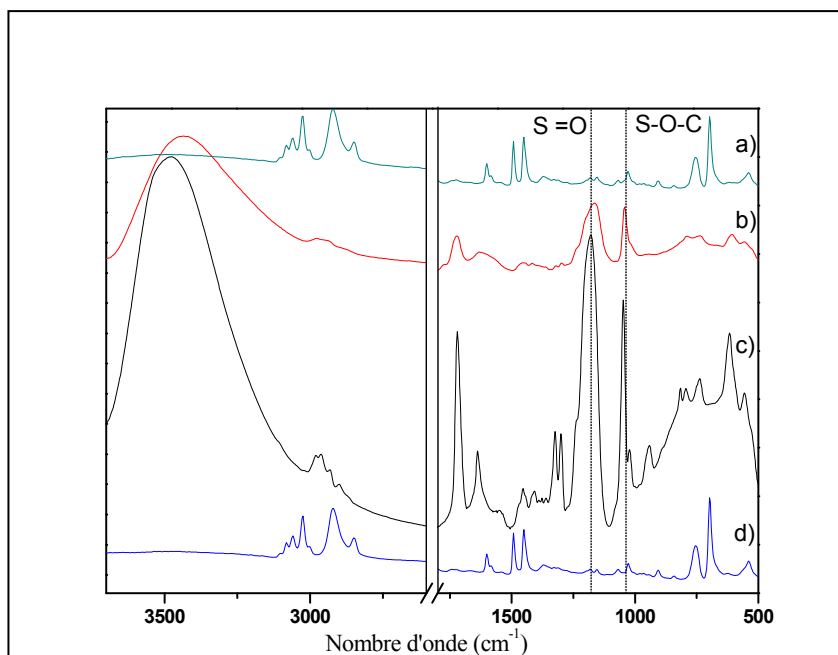


Fig. 36a: Spectre IR des films de a) PS : H(A) T [10%], B) H(A) T, C) H(A) ; d) PS : H(A) [10%]

1-c. Analyses chimiques

Les distances interlamellaires, les masses moléculaires en nombre, les indices de polydispersité et les températures de transition vitreuse des polymères nanocomposites sont regroupés dans le tableau 3.

Echantillon	d_{003} (nm)	M_n (g.mol ⁻¹)	I_p	T_g (°C)
PS : H(A) 10%	2,333	192700	2,2	104,8
PS : H(A)T 10%	2,103	190940	2,3	102,2
PS		189950	1,9	98,1

Tableau 3 : Récapitulatif de caractérisations physico-chimiques de PS : H(A) et PS : H(A)T

Les nanocomposites PS suivants sont obtenus en utilisant des phases HDL hybrides construites à partir de la molécule SPMA « transformée ». Comme nous l'avons vu précédemment, SPMA peut en effet se polymériser directement en poly(SPMA) par traitement thermique après ou non sa dissolution en solution aqueuse pour ensuite être incorporé par réaction d'échange.

On utilise les mêmes techniques expérimentales que précédemment pour préparer les films nanocomposites suivants : PS : H'(A) et PS : H''(A) avec un taux de charge constant et égal à 10%.

• Diffraction des rayons X

Les films sont caractérisés par la diffraction des rayons X (Fig.36b).

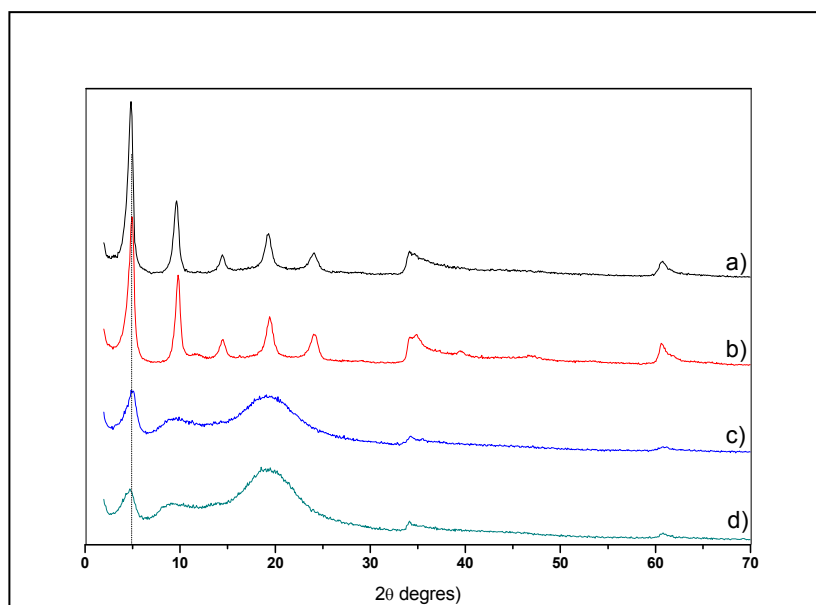


Fig. 36b: Diffractions des rayons X de a) H'(A)T ; b) H''(A) ; c) PS : 10% H'(A) ; d) PS : 10% H''(A)

La distance interlamellaire des nanocomposites reste égale à celle de la phase hybride initiale $d_{003}=1,87$ nm. Dans ce cas, il n'y a pas de diffusion des chaînes de PS entre les feuillets des phases hybrides obtenues à partir de poly(SPMA).

- **IR :**

Dans la figure 37, on compare les spectres IR des phases hybrides H'(A) ; H''(A) et ses nanocomposites polymères à 10% en charge. La présence de poly(AMPS) est confirmée par la présence de certaines de bandes de vibration S=O, S-O-C, C=O et C-H qui sont localisées à 1045, 1180, ~1720 et ~2950 cm^{-1} . Les bandes de vibration de la molécule organique ne sont pas bien détectées du fait de la très large contribution des bandes de vibration de PS par rapport aux autres bandes.

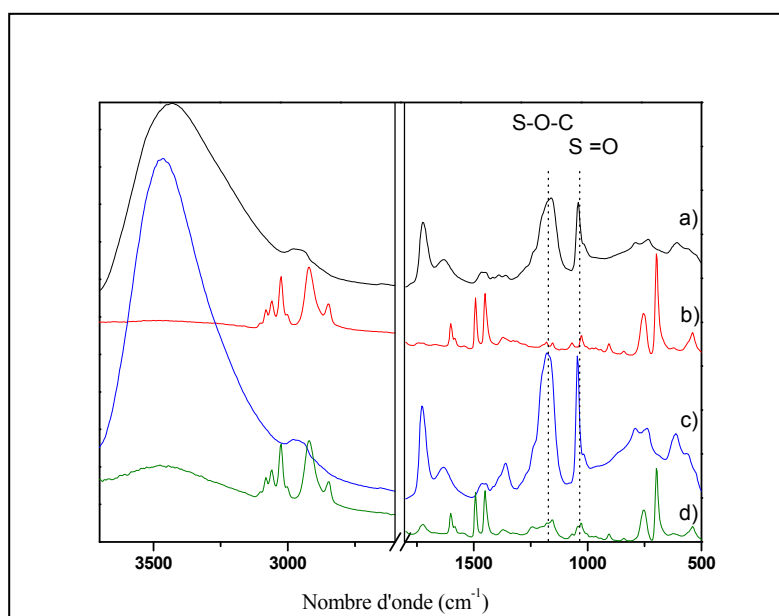


Fig. 37 : spectres IR des a) H'(A), b) PS : H'(A) [10%], c) H''(A) ; d) PS : H''(A) [10%].

2- Cas de MADABS :[PS : H(B) et PS : H(B)T] avec 5 et 10% en taux de charge

2-a. Diffraction des rayons X

Les films sont caractérisés par la diffraction des rayons X (Fig. 38). Les deux polymères nanocomposites présentent une structure intercalée, puisque des pics de diffraction harmoniques sont observés. Par rapport aux distances interlamellaires initiales des matériaux hybrides, la distance observée pour les polymères nanocomposites est augmentée. Sa valeur passe de 3,51 à 4,84 nm pour PS : H(B). Cette augmentation de l'espace interlamellaire correspond à une diffusion des chaînes du PS, et peut s'interpréter par une bonne

compatibilité de la charge hybride. Par contre dans le cas de la charge ayant subi un prétraitement thermique PS : H(B)T, la distance interlamellaire n'est presque pas déplacée, 3,29 à 3,4 nm. Ceci signifie l'absence de diffusion des chaînes de PS dans l'espace interfeuille. On trouve les mêmes distances interlamellaires pour un taux de 5%.

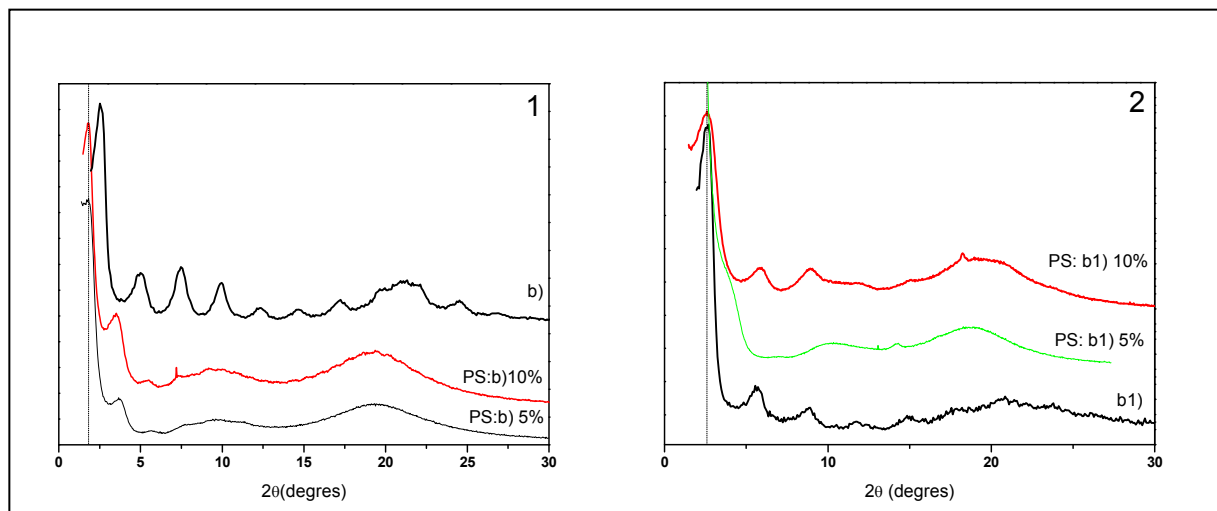


Fig.38 : Diffraction des rayons X 1] b) H(B) et PS : b)10% et PS : b)5% ; 2] b1) H(B)T et PS : b1)10% et PS : b1)5% ; (pressé à 200°C)

- **Effet de la température de presse :**

La température est connue comme étant un facteur important pour activer la diffusion des chaînes, notamment au cours du mélangeage. Nous avons voulu connaître l'état de dispersion après la polymérisation en masse sans faire subir au système une température de mise en forme élevée. Les films PS nanocomposites sont ainsi préparés à 100°C. Dans la figure 35, on compare les DRX des films pressés à 100°C et à 200°C.

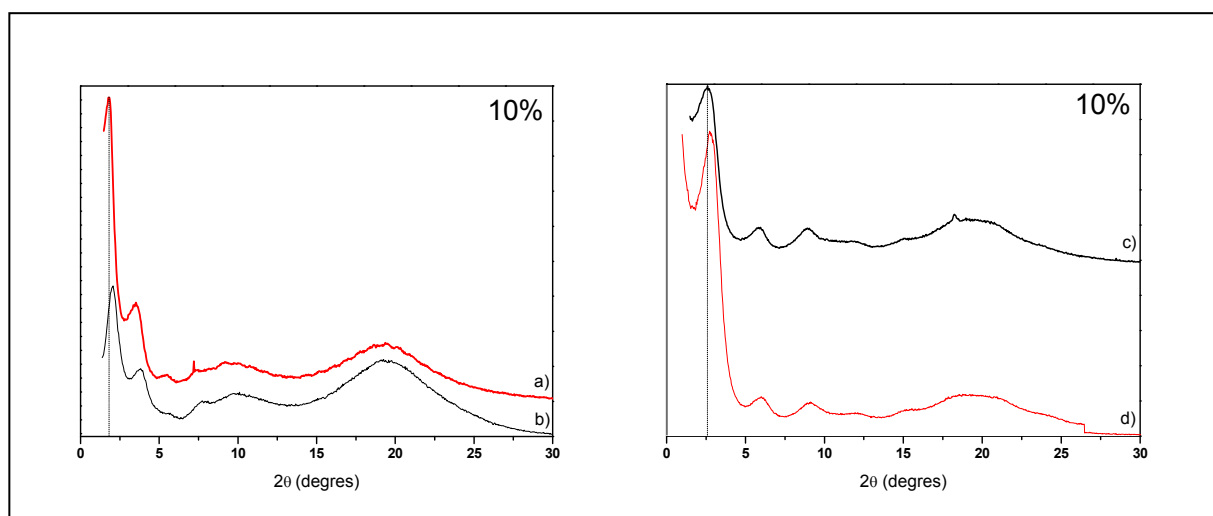


Fig. 39 : Diffraction des rayons X de PS : H(B) : a) pressé à 200°C ; b) pressé à 100°C et de PS : H(B)T : c) pressé à 200°C ; d) pressé à 100°C

On observe une distance interlamellaire dans le cas PS : H(B) égale à 4,43 nm pour le film pressé à 100°C et à 4,84 nm pour le film pressé à 200°C. Par contre dans le cas de PS : H(B)T, elle reste quasiment constante et égale à 3,37 nm et 3,4 nm pour des températures de presse de 100 et 200°C, respectivement.

2-b. IR :

Dans la figure 40, on compare les spectres IR des phases hybrides H(B)T ; H(B) et ses nanocomposites polymères à 10% en charge. On observe la présence des bandes de vibration de MADABS dans les phases hybrides associées et dans les nanocomposites polymères correspondants. Les bandes de vibration S=O, S-O-C qui nous apportent des informations sur les liaisons entre les feuillets de la charge et le polymère sont localisées à 1045 et 1180 cm^{-1} , les autres bandes de vibration C=O, O-H et C-H sont localisées à 1720, 3436 et 2960 cm^{-1} respectivement.

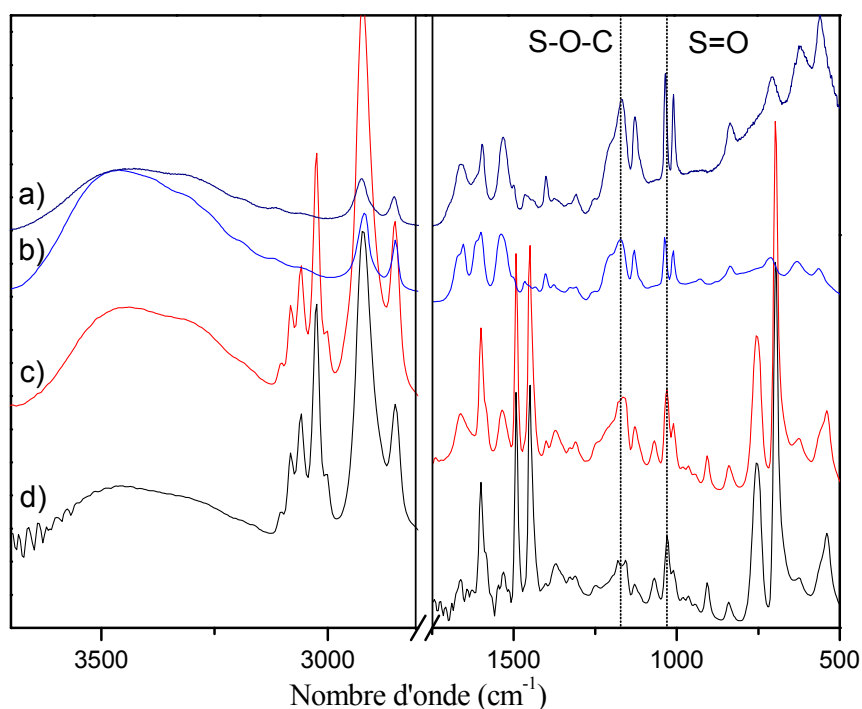


Fig. 40 : Spectre IR des films de a) H(B)T, b) H(B), c) PS : H(B)T [10%] ; d) PS : H(B) [10%].

3- Cas de AMPS :

Les nanocomposites ont été préparé par les mêmes techniques expérimentales que précédemment avec un taux de charge variable et égal à 2%, 5% et 10%.

A- PS : H(C) ; **B-** PS : H(C)T ; **C-** PS : H'(C) ; **D-** PS : H''(C).

3-a. DRX

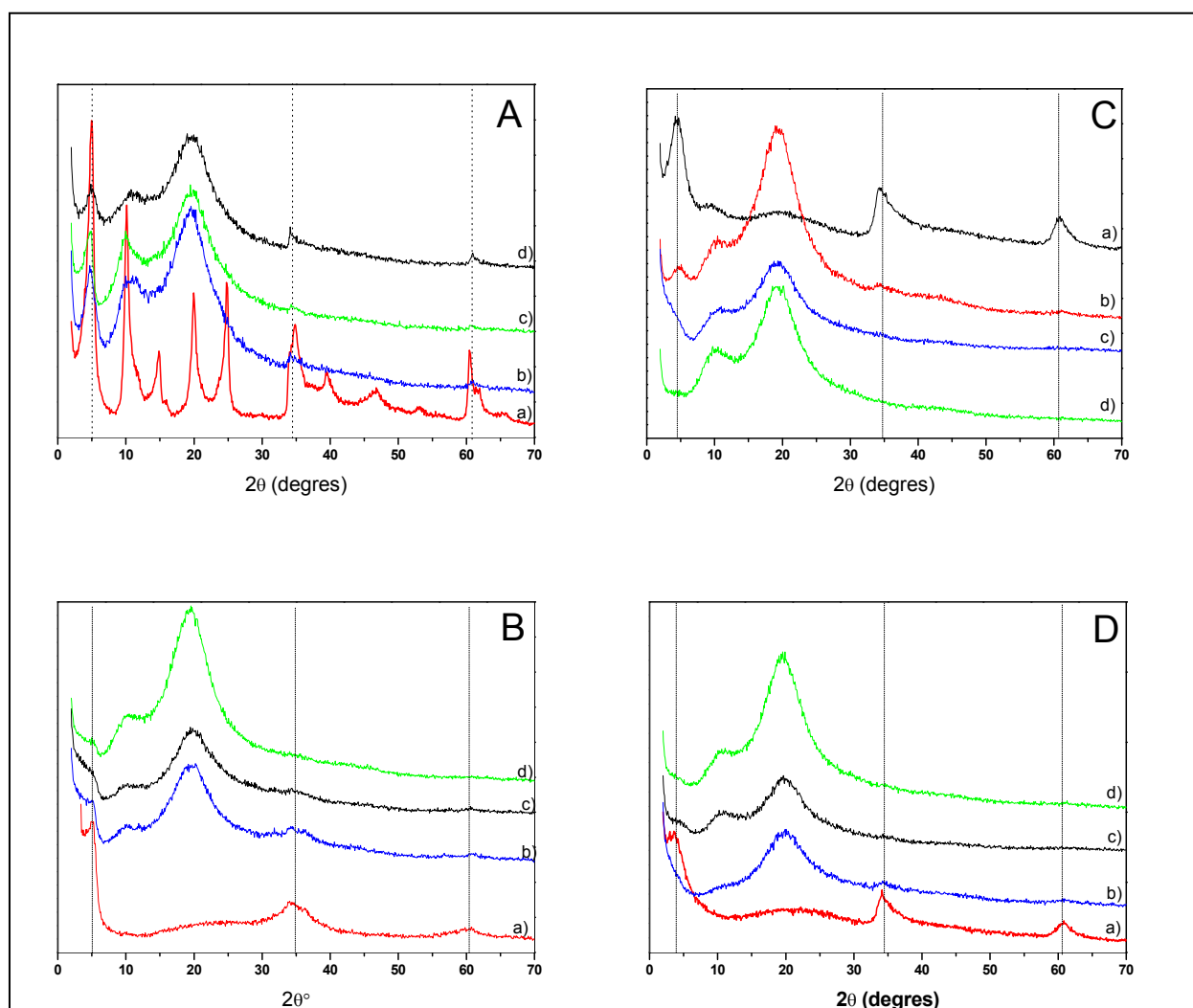


Fig. 41: Diffraction des rayons X de A] a) H(C), b)10%, c)5%, d)2% ; B] a) H(C)T, b)10%, c)5%, d)2% ; C] a) H'(C), b)10%, c)5%, d)2% ; D] a) H''(C), b)10%, c)5%, d)2%.

d₀₀₁(nm)	Hybride	PS : 2%charge	PS : 5%charge	PS : 10%charge
A : H(C)	1,856	1,86	1,86	1,86
B : H(C)T	1,85	1,85	1,85	1,85
C : H'(C)	2,054	2,054	2,054	2,054
D : H''(C)	2,45	2,45	2,45	2,45

Tableau 4 : Distances interlamellaires

Les distances interlamellaires des charges dispersées dans les nanocomposites polymères ne sont pas modifiées par rapport aux phases HDL hybrides. Ceci implique qu'il n'y a pas de diffusion des chaînes de PS dans l'espace interlamellaire et ceci quelque soit la phase hybride, contrairement aux deux cas précédents (SPMA et MADABS). La comparaison des

diagrammes X en fonction de la teneur en charge variable au sein du nanocomposite permet de mettre à nouveau en évidence la résolution de la technique de caractérisation. Un taux minimal de 5% est nécessaire pour observer certains harmoniques de la charge et l'information intralamellaire n'est même visible que pour des taux en charge supérieurs à 10%. En dessous de 5% l'absence de pics de diffraction provenant de la charge doit s'expliquer par un volume diffractant trop faible et non par un quelconque phénomène d'exfoliation.

3-b. IR :

On superpose les spectres IR de la phase hybride H(C) et de ses nanocomposites polymères associés à 10% en charge. On observe également les bandes de vibration S=O et S-O-C caractéristiques de AMPS et les autres bandes sont généralement dominées par les bandes de vibration de PS.

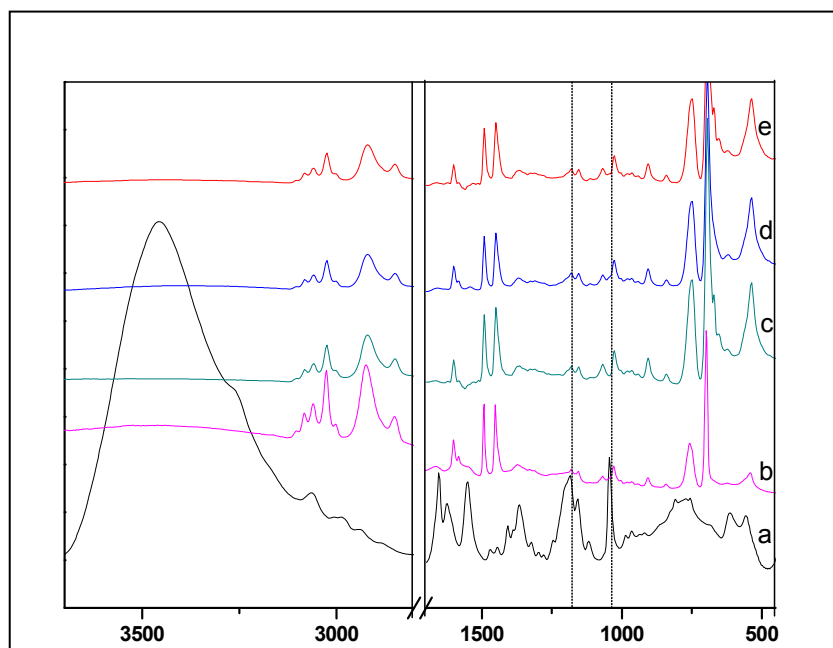


Fig. 42 : Spectre IR de a) H(C), B) PS : H''(C), C) PS : H'(C); d) PS : H(C)T ; e) PS : H(C) ; [10%]

VI. Rhéologie :

Les résultats obtenus pour PS sans aucune charge sont présentés dans la figure 40 (annexe). PS est évidemment utilisé comme matériau référence dans la suite de l'étude.

La courbe maîtresse pour PS réalisée à 200°C est présentée dans la figure 43 ainsi que sa viscosité complexe η^* . a_T et b_T représentent des grandeurs numériques (dites de glissement) pour rendre compte de la superposition temps-température.

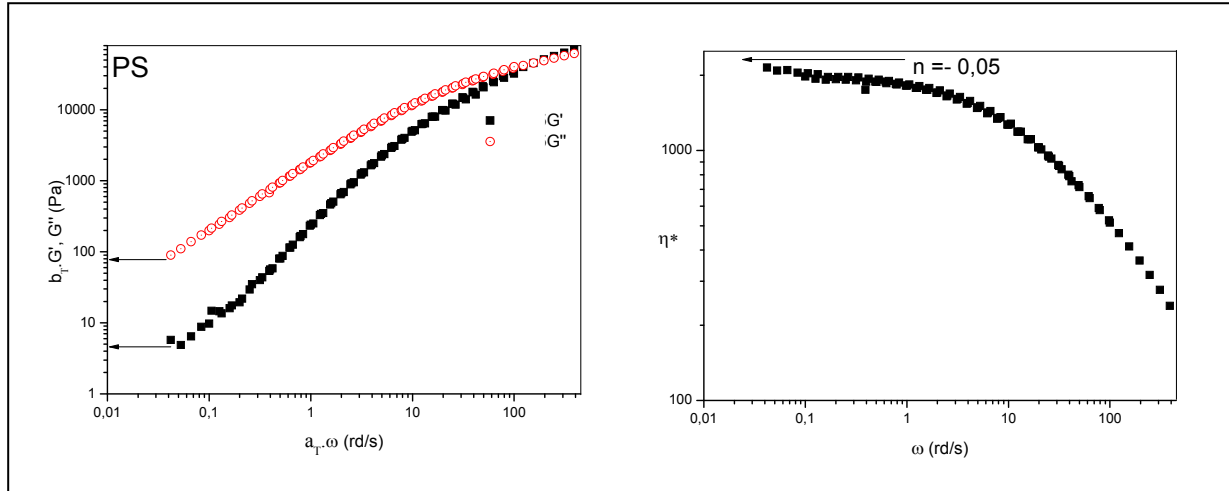


Fig. 43 : Courbe maîtresse de PS réalisée à 200°C : G' , G'' en fonction de ω (rd/s) et viscosité complexe η^* en fonction de ω (rd/s)

Sur la courbe maîtresse et dans la zone terminale (faibles valeurs de ω) le comportement asymptotique des modules peuvent s'écrire sous une dépendance de la loi de puissance $G' \propto \omega^n$, $G'' \propto \omega^n$ avec ici pour PS ($G' \sim \omega^{1,56}$ et $G'' \sim \omega^{0,97}$). Au niveau de la viscosité complexe η^* , le comportement aux basses fréquences est lié à l'indice de pseudo-plasticité n par la relation $|\eta^*| \propto \omega^n$ ou $n = -0,05$. Dans le cas de PS l'indice de pseudo-plasticité est quasi nul aux basses fréquences, et un plateau est observé. La viscosité complexe devient indépendante de la fréquence dans le domaine basse fréquence. Toute évolution de la viscosité complexe dans ce domaine basses fréquences (associée à un plateau sur les courbes G' , G'' dans ce cas) traduira une structure dite « de gel », comme nous le verrons dans la suite. Le polystyrène est caractéristique d'un fluide newtonien où G' et G'' dépendent de la fréquence, la relaxation des chaînes aux basses fréquences est complète.

On divise les résultats en trois parties selon la nature des tensio-actifs utilisés : 1-AMPS ; 2-MADABS ; 3-SPMA.

1- AMPS

On superpose les résultats de G' , $\tan \delta$ et η^* pour les trois pourcentages 2%, 5% et 10% de charge.

1- Cas de l'AMPS : A) PS : H(C)

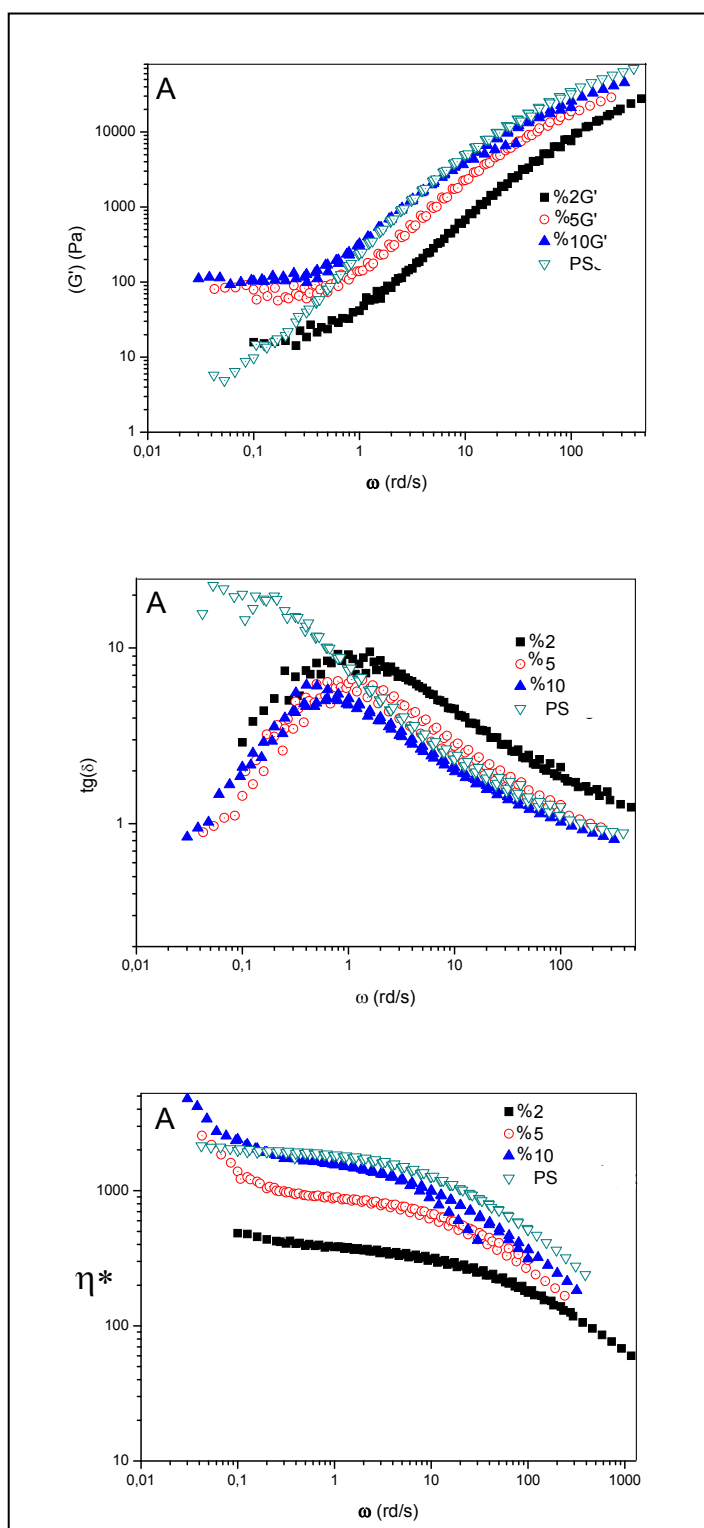


Fig. 44 : Représentation de G' , $\text{tg}(\delta)$ et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : H(C) à 2%, 5% et 10% en comparant avec PS

B) PS : H(C)T

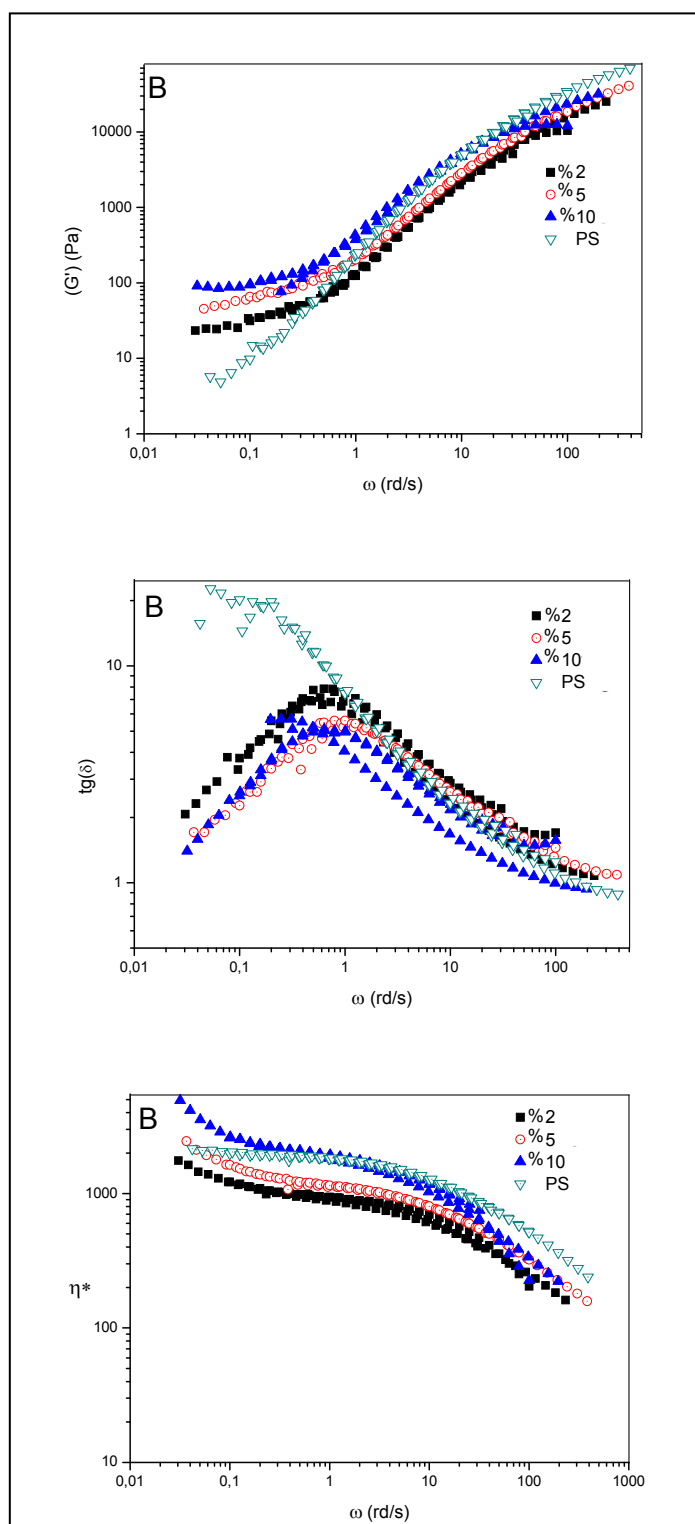


Fig. 45 : Représentation de G' , G'' , $\text{tg } \delta$ et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : H(C)T à 2%, 5% et 10% en comparant avec PS

C) PS : H'(C)

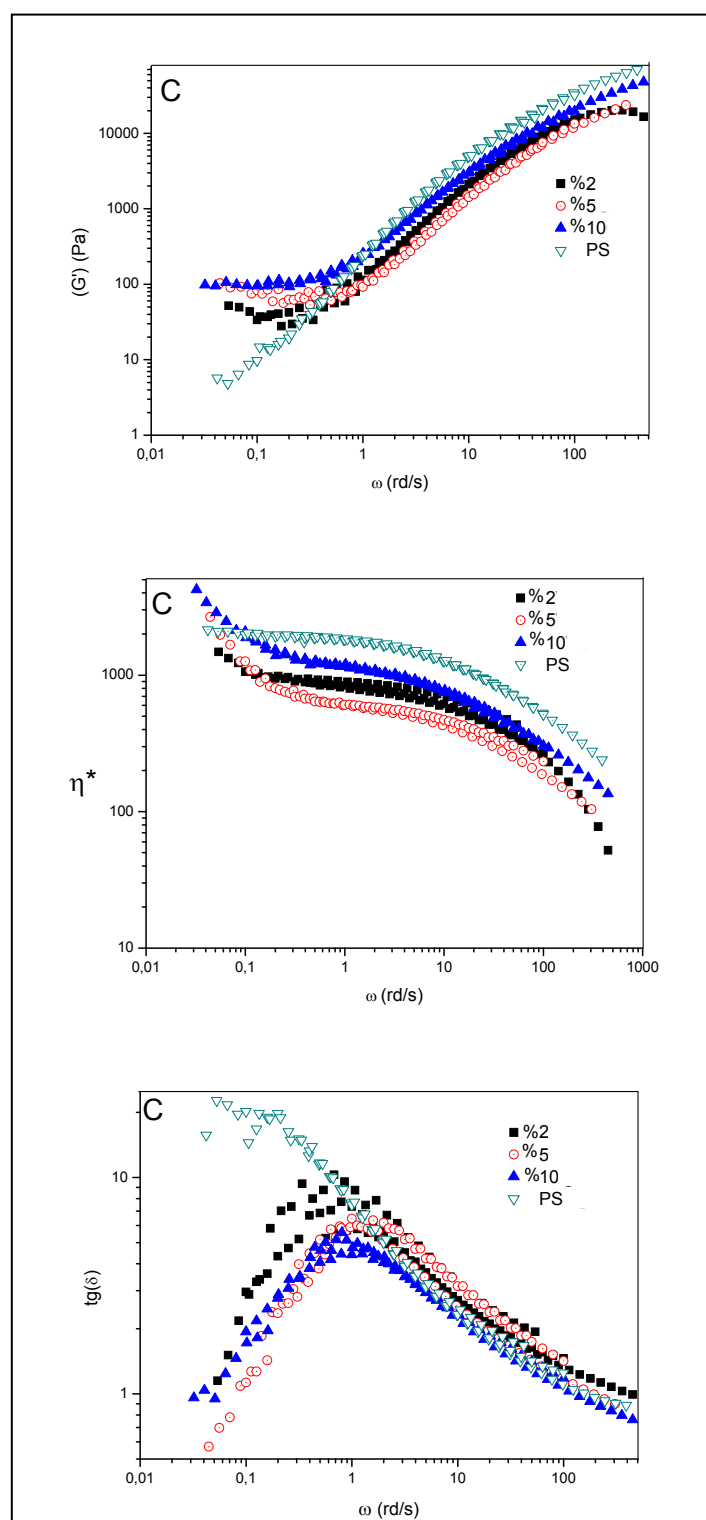


Fig. 46 : Représentation de G' , G'' , $\text{tg} \delta$ et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : H'(C) à 2%, 5% et 10% en comparant avec PS

D) PS : H''(C)

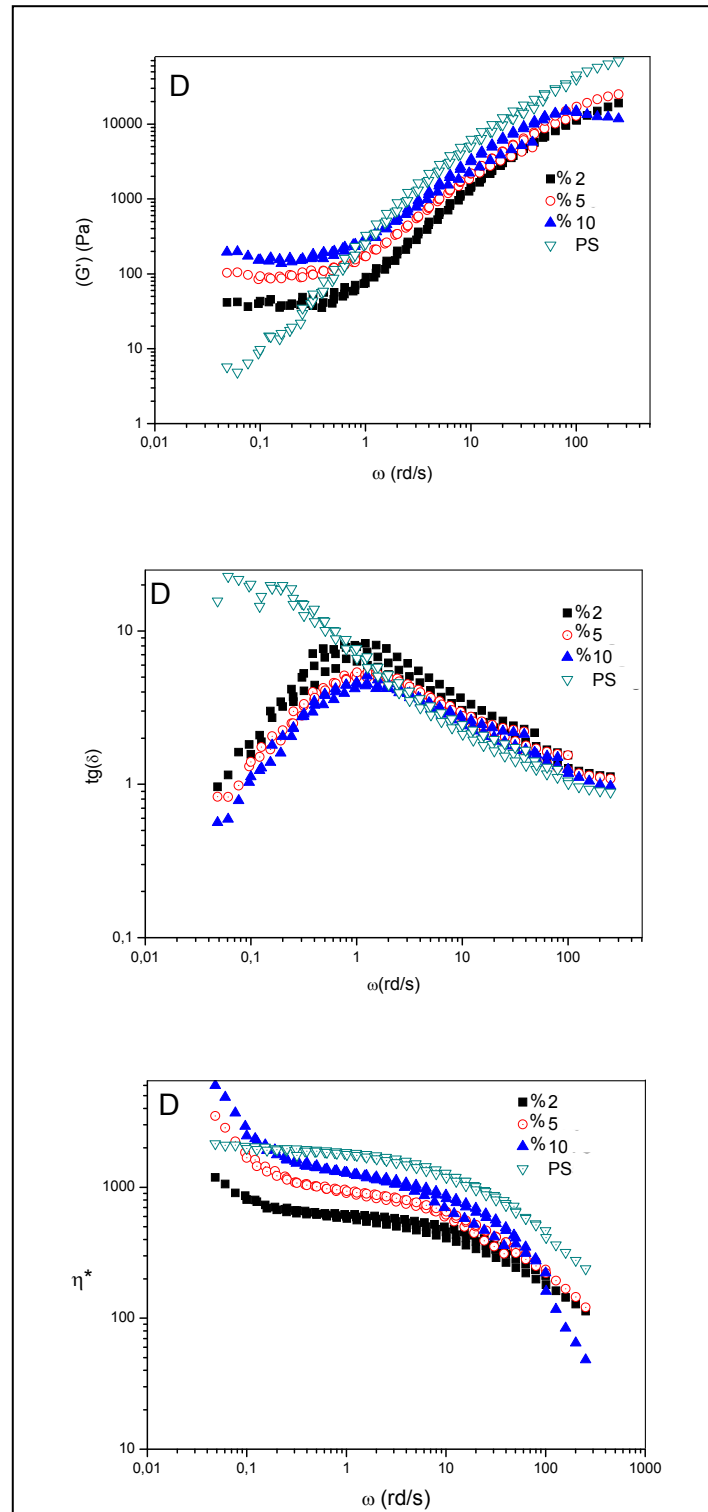


Fig. 47 : Représentation de G' , G'' , $\tan \delta$ et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : H''(C) à 2%, 5% et 10% en comparant avec PS

Le domaine des basses fréquences est caractéristique des interactions entre les chaînes de polymères et la charge. Dans tous les cas, on observe une augmentation de module avec apparition d'une tendance d'un pseudo plateau et ceci dès les faibles concentrations à 2% de charge puis un plateau étendu pour 10% de charge. Les valeurs à basse fréquence du module élastique G' des polymères nanocomposites sont plus élevées que le PS et ceci dès les faibles teneurs en charge selon l'ordre $G'[\text{PS} : \text{H}(\text{C})] > G'[\text{PS} : \text{H}(\text{C})\text{T}] > G'[\text{PS} : \text{H}'(\text{C})] > G'[\text{PS} : \text{H}''(\text{C})]$. A 10% de charge, la valeur basse fréquence de G' est égale pour les différents nanocomposites polymères avec cependant une augmentation plus importante dans le cas de $\text{PS} : \text{H}''(\text{C})$. On note des décalages à hautes fréquences entre le PS et les nanocomposites polymères du fait des masses moléculaires différentes. La différence de comportement s'observe aussi par les valeurs de $\tan(\delta)$. Une nette diminution par rapport au PS est observée à basses fréquences pour les trois pourcentages et de façon progressive (de 2% à 10%). De façon similaire, la représentation des résultats en fonction de η^* montre clairement la différence avec PS dès 2 % de charge, cette différence devient plus nette pour les taux de charge supérieurs ; l'indice de pseudo-plasticité devient différent de zéro (**Tableau 5**). Un tel comportement est caractéristique d'interactions fortes de la charge avec la matrice. Ce passage d'un état liquide à un quasi état solide peut être expliqué par la formation d'un réseau macroscopique résultant de la dispersion des feuillets exfoliés et/ou d'amas de feuillets intercalés. La relaxation non complète des modules G' et G'' s'explique par des phénomènes de friction. Quelque soit la nature des phases hybrides, les propriétés rhéologiques présentent une forte amélioration par rapport au PS seul. Ces résultats montrent l'importance du phénomène de friction entre la charge hybride HDL compatibilisée avec AMPS ou bien poly(AMPS) et les chaînes de PS.

	PS	PS :H(C) 2% 5% 10%	PS :H(C)T 2% 5% 10%	PS :H'(C) 2% 5% 10%	PS :H''(C) 2% 5% 10%
$n : (G' \sim \omega^n)$	1,56	0,209 0,1 0,08	0,279 0,355 0,05	0,037 0,087 0,034	0,014 0,076 0,003
$n : \eta^* \propto \omega^n$	-0,05	-0,108 -0,626 -0,690	-0,313 -0,301 -0,555	-0,475 -0,928 -0,761	-0,456 -0,976 -1,119

Tableau 5 : Récapitulatif des comportements rhéologiques dans le cas de la charge hybride HDL sur la base $Zn_2Al/AMPS$

2- Cas de MADABS :

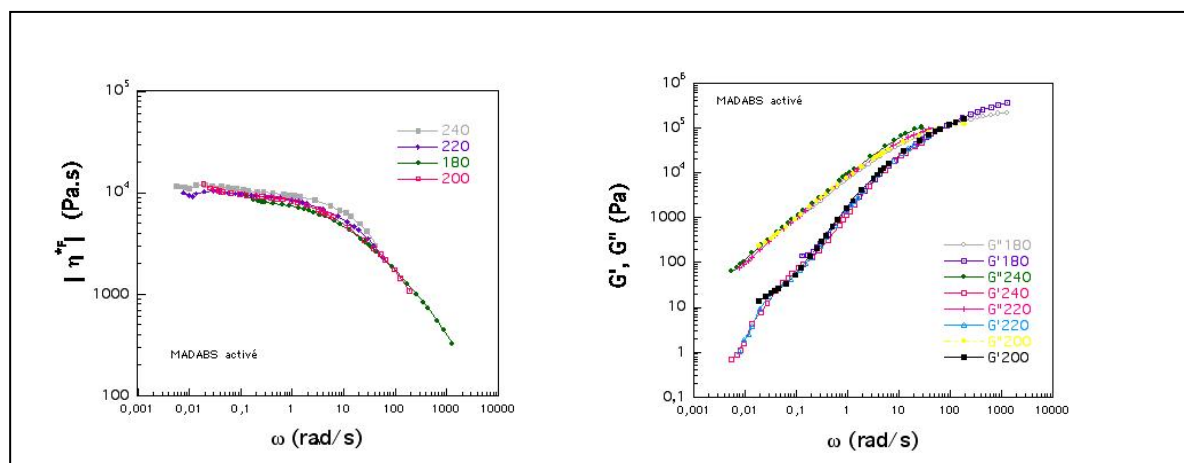


Fig. 48 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : H (B) [MADABS activé] et PS : à 10%, pressé à 200°C

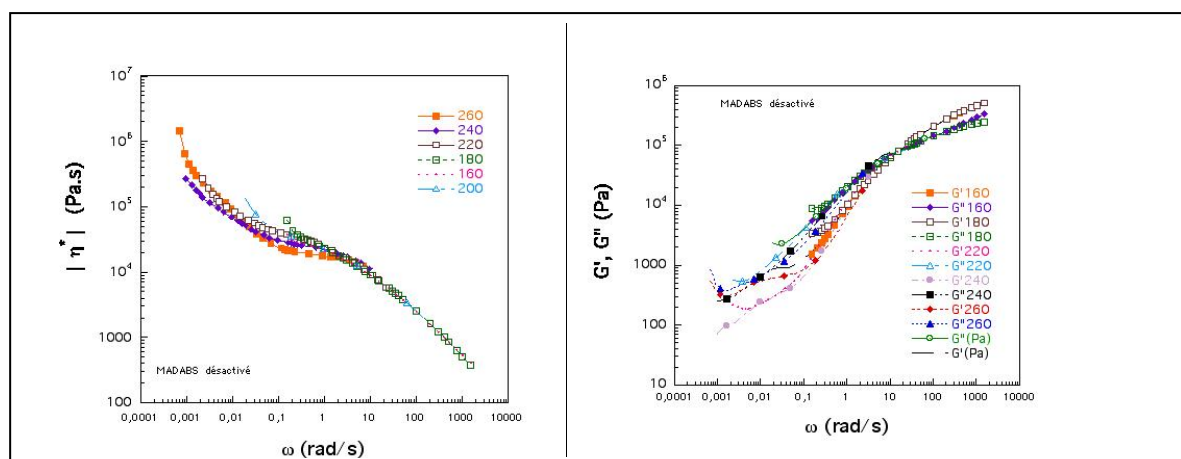


Fig. 49 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : H(B)T [MADABS désactivé] à 10%, pressé à 200°C

Dans le cas de PS : $Zn_2Al/MADABS$ (10%) (pressé à 200°C) où la charge n'est pas préalablement traitée thermiquement avant le mélange avec le styrène PS : H (B), les paramètres de relaxation (n dans G' et n dans G'') sont légèrement diminués $G' \sim \omega^{1,65}$, $G'' \sim \omega^{0,89}$ et $|\eta^*| \propto \omega^{-0,08}$. Dans ce cas, on a une légère augmentation de comportement rhéologique par rapport au PS seul qui se traduit par des faibles interactions entre la charge et la matrice qui rendent compte d'une mauvaise dispersion comme on le verra par microscopie à transmission électronique.

Par contre une forte augmentation des modules d'élasticité et de viscosité est observée lorsque la charge est préalablement traitée avant le mélange PS : H(B)T : $G' \sim \omega^{0,51}$ et $G'' \sim \omega^{0,26}$, ces valeurs montrent que G' et G'' sont presque indépendantes de la fréquence à basse ω . cette variation se traduit dans la viscosité complexe $|\eta^*| \propto \omega^n$ par une valeur de l'indice de pseudo-plasticité n égale à -0,73. Un tel comportement est caractéristique d'un état pseudo-solide ou gel structuré formé au sein du matériau entre la matrice et la charge dû à une relaxation incomplète de chaînes de PS et que l'on peut expliquer par des interactions importantes entre la charge et la matrice. Ceci souligne l'importance du phénomène de friction aux basses fréquences pour les courtes chaînes de PS et la dispersion des charges dans la matrice comme nous le verrons dans la partie consacrée à la caractérisation par microscopie électronique à transmission.

L'influence de la température de préparation des films sur le comportement rhéologique de PS : H(B); PS : H(B)T (Fig. 50, 51) a été étudié en variant la température de presse de 200 à

100°C (Tableau 6). Les comportements rhéologiques sont intermédiaires à ceux observés précédemment, les différentes tendances sont semblables.

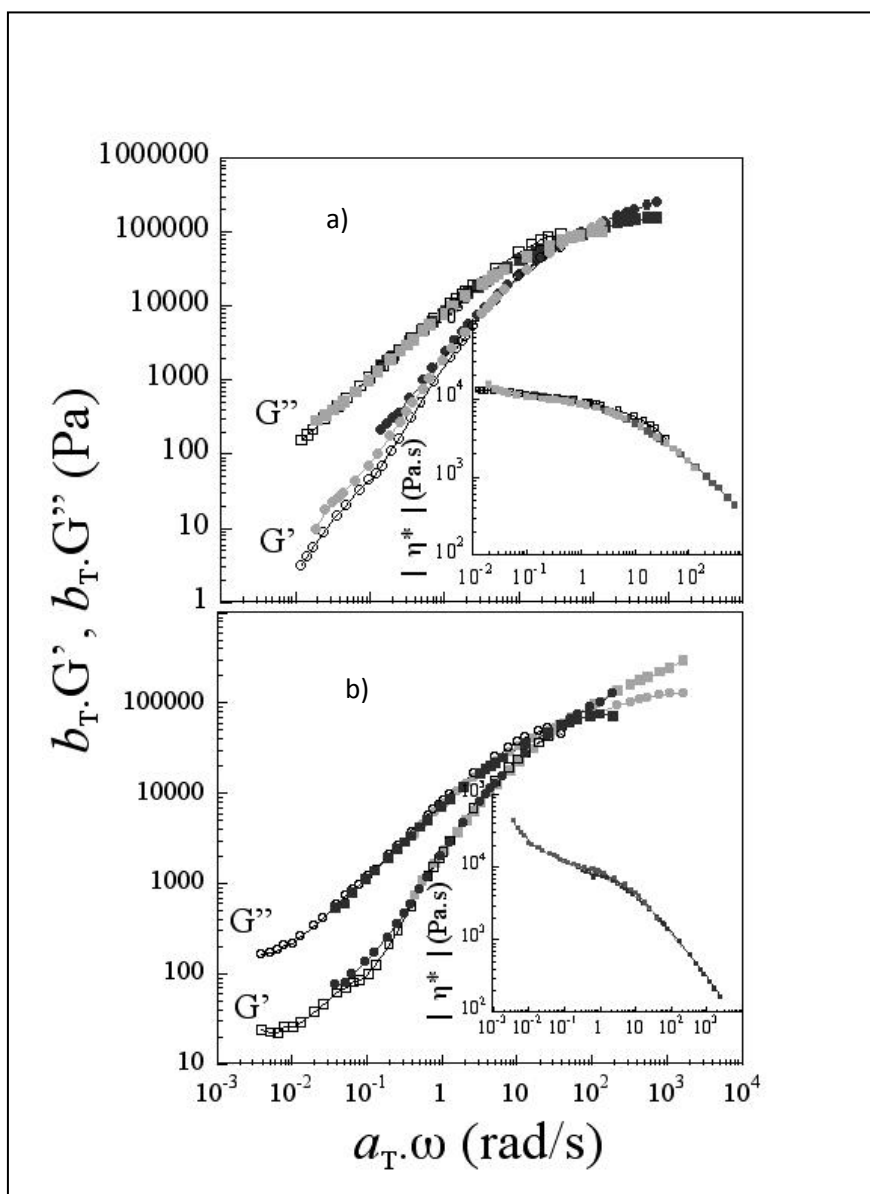


Fig. 50 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de a) PS : H (B) et b) PS : H(B)T à 10%, pressé à 100°C

Pour mieux caractériser la structure obtenue, l'effet de taux de charge a aussi été étudié. Pour ceci, un taux de 5% en masse qui donne lieu à une structure intercalée semblable à celle de 10%, $\Delta d = 1,3$ nm, est reporté.

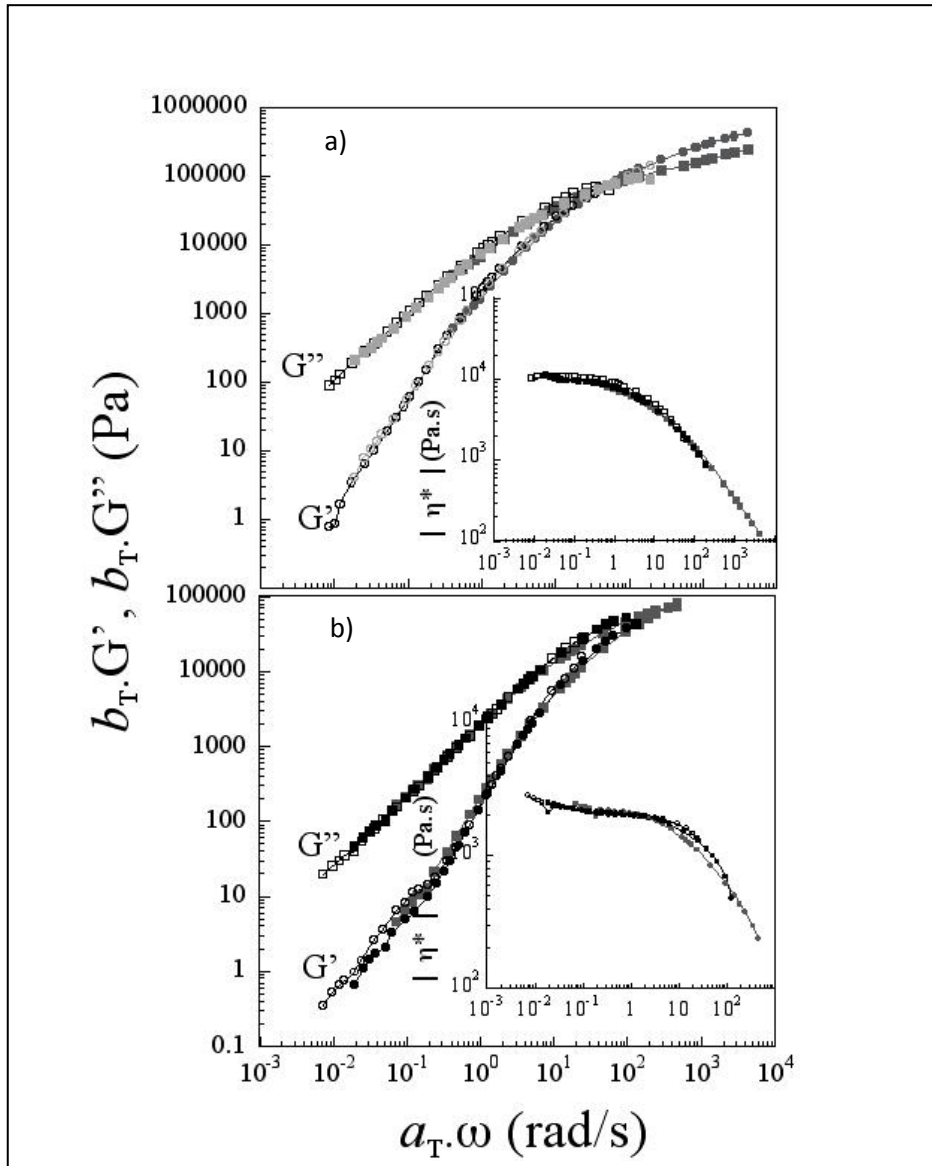


Fig. 51 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de a) PS : H (B) et b) PS : H(B)T à 5%, pressé à 200°C

On retrouve des comportements rhéologiques intermédiaires, c'est-à-dire une relaxation incomplète des chaînes de PS avec l'apparition d'un facteur de pseudo-plasticité différent de zéro (Tableau 6). De la même manière, que précédemment, ce comportement peut s'expliquer par les interactions entre les chaînes de PS et les particules de la charge au niveau de leur surface et les interactions particule-particule. On remarque que la diminution du taux de charge entraîne celle du facteur de pseudo-plasticité en valeur absolue, ce qui se comprend par une diminution de l'interface de contact entre charge et chaîne de PS.

Cette étude montre l'importance du prétraitement de la charge. En effet nous avons vu que la structure non miscible conduit tout de même à un renfort important, supérieur à celui apporté

par la structure intercalée qui présente, quant à elle, des agglomérats dans la matrice de PS (visibles par TEM).

1=100°C 2=200°C	PS	PS :H(B)10%	PS :H(B)T10%	PS :H(B)5%	PS :H(B)T5%
$n : (G' \sim \omega^n)$	1 : 1,93 2 : 1,92	1 : 1,17 2 : 1,65	1 : 0,57 2 : 0,51	2 : 1,60	2 : 1,28
$n : (G'' \sim \omega^n)$	1 : 0,97 2 : 0,98	1 : 0,92 2 : 0,89	1 : 0,45 2 : 0,26	2 : 0,99	2 : 0,86
$n : \eta^* \propto \omega^n$	1 : -0,03 2 : -0,03	1 : -0,11 2 : -0,08	1 : -0,24 2 : -0,73	2 : -0,01	2 : -0,08

Tableau 6 : récapitulatif des comportements rhéologiques dans le cas de MADABS

3- Cas de SPMA :

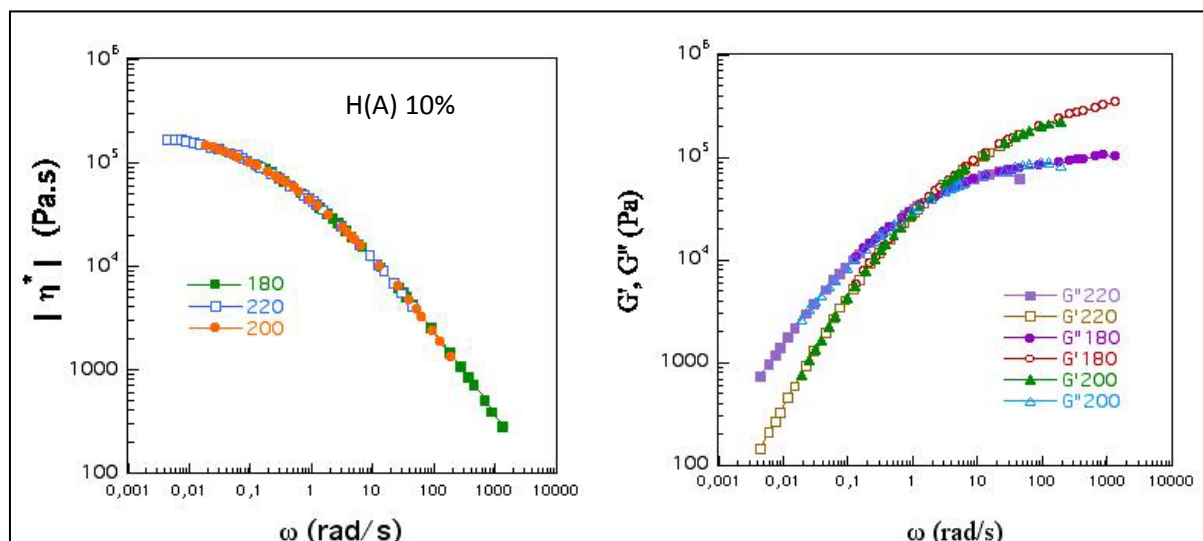


Fig. 52 : Représentation de G' , G'' et η^ en fonction de ω (rd/s) de PS : H (A) [10%], pressé à 200°C*

Le nanocomposite PS :H(A) présente un indice de pseudo-plasticité différent de zéro dans la zone terminal à basse fréquence, de même G' et G'' présentent des valeurs plus importantes de 2 ordres de grandeur respectivement par rapport au PS seul. Ce comportement est caractéristique d'un état solide qui se forme entre la charge et le PS résultant des interactions de friction importantes entre les chaînes de PS et les plaquettes d'HDL venant du grand nombre de plaquettes qui empêchent les chaînes de PS de se relaxer. Les interactions entre les chaînes de PS et les molécules de SPMA peuvent prendre place à la surface des matériaux

HDL, résultant potentiellement de la réaction de ces dernières avec le styrène pendant la polymérisation en masse.

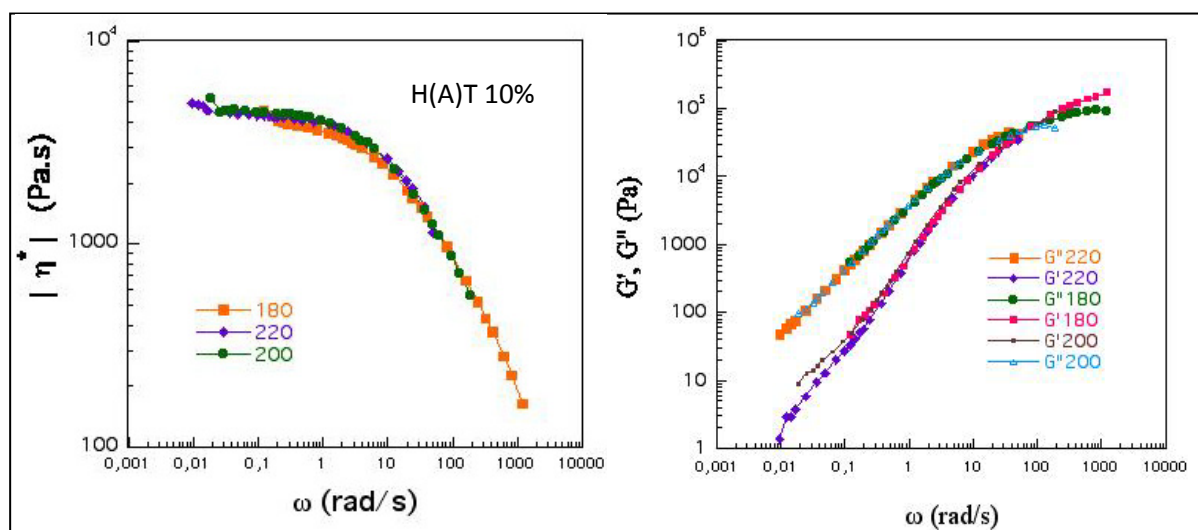


Fig. 53 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : H (A)T [10%], pressé à 200°C

Par contre dans le cas de PS :H(A)T, on retrouve un comportement similaire à PS ; c'est-à-dire un indice de pseudo-plasticité presque nul et des courbes maîtresses G' , G'' se superposant avec celles de PS. Ce comportement est typique d'un fluide newtonien. Il s'avère donc que le prétraitement thermique de la charge H(A), $Zn_2Al/SPMA$, diminue les interactions possibles entre la charge et les chaînes de polymère ; ou autrement dit passive la charge dite réactive H(A).

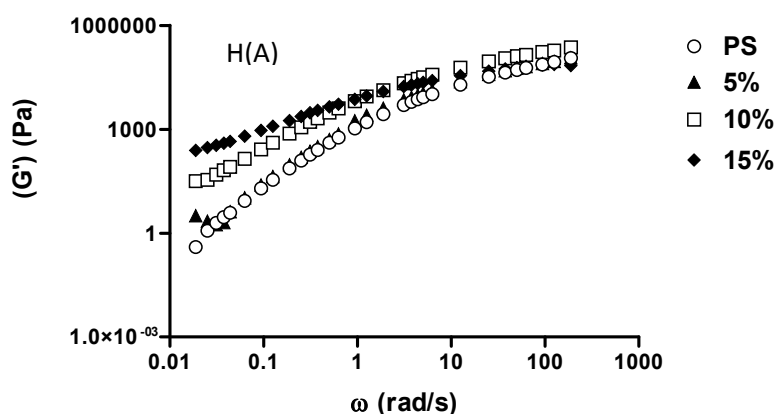


Fig. 54 : Représentation de G' en fonction de ω (rd/s) de PS ; PS : H (A) [15%, 10%et 5%]

L'influence du taux de charge a été étudié dans le cas de PS :H(A) en utilisant 5%, 10% et 15% comme pourcentage. On observe selon G' , que le polymère nanocomposite à 5 % de charge ne présente quasiment pas de différence de comportement avec PS. Par contre au-delà

de 10%, une forte augmentation de module est observée avec l'apparition d'un pseudo-plateau vers les basses fréquences. A nouveau, un tel comportement est caractéristique de la non relaxation des chaînes de polymère provoquée par une interaction « active » de la charge avec PS.

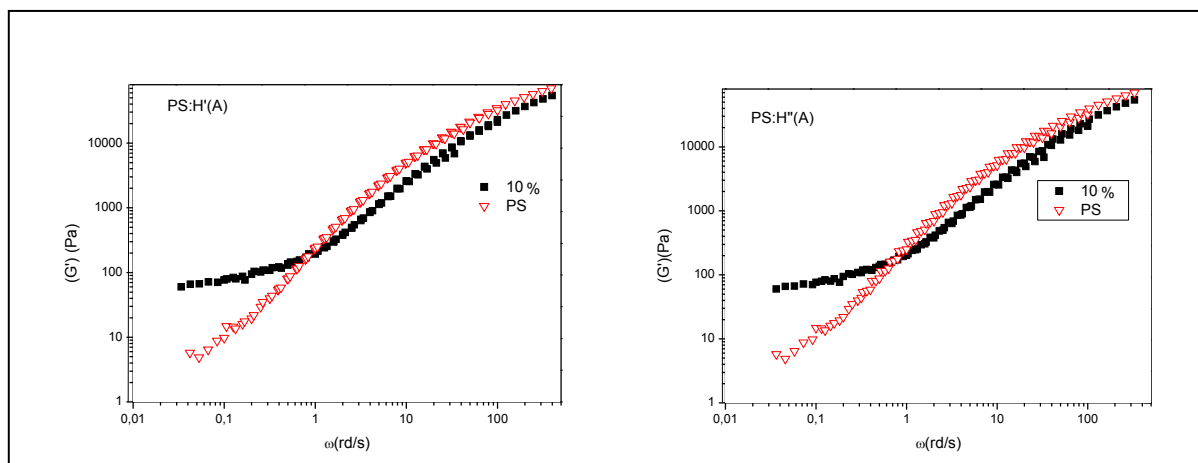


Fig. 55 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : H'(A) et PS : H''(A) ; [10%], pressé à 200°C

	PS	PS :H'(A)	PS :H''(A)
$n : (G' \sim \omega^n)$	1,56	0,280	0,268
$n : (G'' \sim \omega^n)$	0,97	0,817	0,861

Tableau 7: récapitulatif des comportements rhéologiques dans le cas de SPMA traité

Pour les nanocomposites PS :H'(A) et PS :H''(A), on rappelle que les phases HDL hybrides H'(A) et H''(A) ont été formées à partir de SPMA traité thermiquement, sous forme sèche et en solution, respectivement, avant leur intercalation. Dans ces deux cas, on observe une amélioration des comportements rhéologiques par rapport au PS (Fig. 55). On remarque un passage d'un état « liquide » à un état dit « gel » avec l'apparition d'un plateau à basse fréquence. En comparant avec les résultats relatifs à H(A) on note l'importance du traitement du monomère tensio-actif avant son intercalation, et à nouveau, on peut aussi noter qu'une structure non miscible peut amener à des propriétés rhéologiques intéressantes, la nature de l'interface pour des taux en charge supérieurs ou égaux à 10% prenant toute son importance.

Il faut noter que lorsque la sollicitation imposée est de grande amplitude (hautes fréquences), la réponse provient du mouvement des macromolécules les unes par rapport aux autres, et non plus de segments de chaînes. Ces mouvements sont d'une part moins sensibles à

l'encombrement local créé par les nanocharges et ils provoquent d'autre part la désorientation initiale des nanofeuillets dans le but de minimiser leur encombrement. Dans les cas étudiés, ce comportement se traduit le plus souvent par une courbe d'écoulement classique du PS.

VII. Microscopie à transmission électronique : TEM

La microscopie à transmission électronique est utilisée pour caractériser l'état de dispersion de la charge dans le polymère. Cette méthode de caractérisation permet d'observer directement l'état de dispersion.

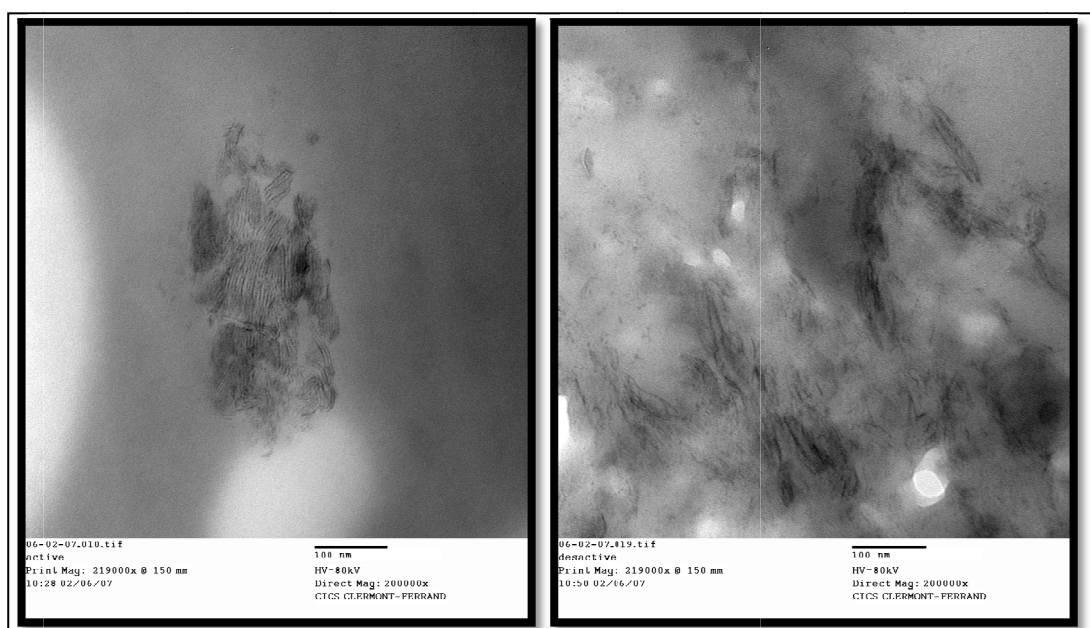


Fig. 56 : Clichés de TEM de a) PS : H(B) ; b) PS : H(B)T à 10% du charge

D'après les clichés de TEM, on observe des agglomérations dans le cas de PS : H(B) c'est-à-dire PS : $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{MADABS}$ et une bonne dispersion dans le deuxième cas PS : H(B)T. D'après la littérature, une diffusion des chaînes de polymères entre les plaquettes augmente les interactions et donc l'effet de renfort entre les plaquettes dispersées et la matrice polymère. Dans notre cas, la tendance inverse est observée : pour PS : H(B) une plus grande diffusion des chaînes de PS entre les plaquettes est observée mais associée à un effet de renfort moindre que celui pour PS : H(B)T. Nous interprétons ces différences apparemment contradictoires par le fait qu'à la surface d'HDL les molécules MADABS se polymérisent entre elles pendant la polymérisation en masse reliant ainsi les plaquettes entre elles et les empêchant de bien se disperser dans la matrice. Ceci n'est pas le cas pour PS : H(B)T où MADABS est tout d'abord

polymérisé en surface, mais les traitements successifs (sonification, mélange dans le styrène) ont pour effet de disperser les agglomérats conduisant ainsi à un effet de renfort plus important bien que la structure du polymère nanocomposite résultant soit « non miscible » en premier lieu.

VIII. Conclusion :

Dans un premier temps, les différentes phases hybrides formées par les monomères tensio-actifs ($Zn_2Al/SPMA$, $Zn_2Al/MADABS$, $Zn_2Al/AMPS$) sont caractérisées par DRX, IR et RMN en confirmant leur présence au sein de l'édifice lamellaire de matériaux de type HDL monophasés.

Des différentes phases hybrides ont été obtenues soit par polymérisation *in-situ*, soit par incorporation directe de polymère, à savoir poly(AMPS) et poly(SPMA). Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité thermique de ces phases hybrides et l'effet du mode de synthèse sur le comportement thermique a été également examiné.

Après dispersion de ces charges HDL hybrides, des nanocomposites polymères ont été préparés à différents taux de charges par polymérisation en masse du styrène. Une diffusion des chaînes PS a été obtenue pour les systèmes hybrides composés de SPMA et MADABS, conduisant à des structures nanocomposite intercalées.

Des résultats intéressants ont ainsi pu être montrés à partir des comportements rhéologiques; un comportement de type quasi-gel est en effet obtenu aux faibles fréquences traduisant la formation d'un réseau tridimensionnel dans le cas de SPMA et ceci quelque soit le taux de charge, tandis que la charge traitée avant incorporation conduit à des effets moins marqués. Dans le cas de MADABS, on a montré que le nanocomposite avec la charge traitée thermiquement présente un comportement rhéologique beaucoup plus marqué que lorsque celle-ci n'était pas traitée. Dans le cas de AMPS, et quelque soit la nature des phases hybrides, les propriétés rhéologiques présentent une forte amélioration par rapport au PS seul. D'après les résultats de rhéologie et de TEM, il a été souligné l'importance du phénomène de friction des monomères tensio-actifs de surface des HDL hybrides et leur dispersion dans la matrice PS.

Bibliographie :

- ¹ LIM, Y.T., PARK, O.O., *Macromolecular Rapid Communications*, 21, 231-235 (2000)
- ² REN, J., SILVA, A.S., KRISHNAMOORTI, R., *Macromolécules*, 33, 3739-3746 (2000)
- ³ REICHTER, P., HOFFMANN, B., BOCK, T., THOMANN, R., MÜLHAUPT, R., FRIEDRICH, C., *Macromolecular Rapid Communications*, 22, 519-523 (2001)
- ⁴ LEROUX, F., ADACHI-PAGANO, M., INTISSAR, M., CHAUVIERE, S., FORANO, C., BESSE, J.-P., J. *Mater. Chem.*, 11, 105-112 (2001)
- ⁵ ROLAND-SWANSON, C., BESSE, J.-P., LEROUX, F., *Chem. Mater.*, 16, 5512-5517 (2004)
- ⁶ DE WINTER, X., MARIËN, A., MICHIELS, E. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 99, 977 (1990)
- ⁷ PAVAN, P. C., CREPALDI, E. L., VALIM, J. B. , *J. Colloid Interf. Sci.*, 229, 346 (2000)
- ⁸ DEKANY, I., BERGER, F., IMRIK, K., LAGALY, G., *Colloid Polym. Sci.*, 275, 681 (1997)
- ⁹ ALLMANN, R., *Chimia*, 24, 99 (1970)
- ¹⁰ CS Chem3D Ultra program - Cambridge Soft Corporation, *CS Chem3D Ultra 5.0:Ultimate Modeling, Visualization and Analysis*, Cambridge, (1998)
- ¹¹ Thèse EL MOUJAHID, ELM., LEROUX, F., 21 juin (2004)
- ¹² KANATZIDIS, M.G., TONGE, L.M., MARKS, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3797 (1987)
- ¹³ REY, F., FORNES, V., *J. Chem Soc. Faraday. Trans.*, 88(15), 2233-2238 (1992)
- ¹⁴ MESSERSMITH, P. B.; STUPP, S. I., *Chem. Mater.*, 7, 454 (1995)
- ¹⁵ MOUJAHID, M. ; BESSE, J.-P. ; LEROUX, F., *J. Mater. Chem.*, 13, 258 (2003)
- ¹⁶ BELFER, S.; FAINCHTAIN, R.; PURINSON, Y.; KEDEM, O., *J. Membr. Sci.*, 172, 113 (2000)
- ¹⁷ MIYATA, S., *Clays Clay Miner.* 31, 305 (1983)
- ¹⁸ LEROUX, F., MEDDAR, L., MORLAT-THERIAS, S., MAILHOT, B., GARDETTE, J.-L., *Polymer*, 46, 3571 (2005)

Chapitre II : Charge fonctionnelle.

Table des matières

Introduction :	119
I. Préparation et caractérisation des phases hybrides	120
I.1. Protocole expérimental :	120
II. Préparation des nanocomposites polymères	120
II.1. Techniques expérimentaux	120
III. Caractérisation des hybrides et ses nanocomposites polymères	120
a. Diffraction des rayons X	120
b. IR :	122
c. Analyses thermogravimétriques:	123
d. Traitement hydrothermal ($\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Yellow}$) :	125
e. RMN :	127
f. DRX des Bleus	130
g. Analyses thermogravimétriques	131
h. Analyses chimiques:	132
i. Arrangement des molécules de Bleu intercalées :	132
j. Etude par spectroscopie RMN :	135
IV. Propriétés optiques (UV-Visible) :	137
V. Traitement thermique et propriété optique :	139
VI. Evolution structurale en fonction de la température	142
VII. Rhéologie :	146
VIII. Conclusion :	151
Conclusion générale :	154

Introduction :

L'organisation des composés organiques et inorganiques dans les systèmes complexes influence fortement les propriétés des matériaux. L'association des propriétés organiques et inorganiques accroît le champ d'applications et permet l'obtention de propriétés innovantes. Les interactions entre les différents constituants et l'organisation de ceux-ci sont des paramètres primordiaux par exemple pour les propriétés optiques et mécaniques.

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation de phases hybrides fonctionnels formées à partir de l'incorporation de cinq colorants qui se différencient au niveau de leur structure moléculaire, de leur taille et par le nombre de groupements fonctionnels:

-orangeTM : acid Orange 6 ($C_{12}H_9O_5N_2SNa$)

-yellowTM : direct yellow 50 ($C_{35}H_{28}N_6O_{13}S_4Na_4$)

-redTM : red 75 ($C_{33}H_{16}O_{15}N_8S_4Na_4$)

-greenTM : acid green 25 ($C_{28}H_{22}N_2O_8S_2Na_2$)

-blueTM : Evan blue ($C_{34}H_{28}N_6O_{14}S_4$) ; Chicago sky blue ($C_{34}H_{28}N_6O_{16}S_4$) ; Trypan blue (Niagara blue) ($C_{34}H_{28}N_6O_{14}S_4$).

Les molécules organiques sont représentées schématiquement sur les figures 6, 7, 8, 9 et 18 (partie RMN).

A ces molécules colorantes viennent s'ajouter deux anions : les carbonates (CO_3) et le dodécylbenzène sulfonate DBS ($CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$), qui conduiront aux charges de référence une fois incorporées dans une matrice de type hydroxyde double lamellaire (HDL) de composition cationique Zn_2Al . Les charges fonctionnelles obtenues dans la suite sont : A : $Zn_2Al/orange$; B : $Zn_2Al/yellow$; C : Zn_2Al/red ; D : $Zn_2Al/green$; E : $Zn_2Al/blue$, F : Zn_2Al/CO_3 et G : Zn_2Al/DBS .

Dans une première partie, on présente les méthodes de synthèse des phases hybrides obtenues et des nanocomposites correspondants et leurs caractérisations.

En deuxième partie, leurs traitements thermiques et leurs stabilités optiques seront présentés et en dernière partie, on discutera de leurs propriétés rhéologiques.

I. Préparation et caractérisation des phases hybrides

I.1. Protocole expérimental :

La phase HDL est synthétisée comme dans le chapitre précédent par coprécipitation à température ambiante. La précipitation des sels métalliques est réalisée à un pH constant, pH = 9, l'anion organique est ajouté initialement dans le réacteur. Expérimentalement, une solution (50 ml) contenant 10^{-2} mole de ZnCl_2 et AlCl_3 , dans un rapport $\text{Zn/Al} = 2$, est ajoutée (à vitesse constante) à 250 ml d'une solution aqueuse de l'anion à incorporer. Le rapport molaire ($n_{\text{anion}}/n_{\text{Al}}$) est fixé à 4 dans ce protocole. Le pH est maintenu constant par addition de soude (2M). Un bullage d'azote est maintenu tout au long de la synthèse, afin d'éviter une contamination éventuelle par les carbonates. Après 24 h de mûrissement, le produit de réaction est récupéré par centrifugation, lavé 3 fois avec de l'eau décarbonatée puis séché à température ambiante.

II. Préparation des nanocomposites polymères

Comme précédemment, les nanocomposites ont été préparés par la polymérisation radicalaire *in-situ* du styrène après dispersion de la charge hybride fonctionnelle.

II.1. Techniques expérimentales

Les nanocomposites PS : Zn_2Al /molécule colorantes sont préparés par polymérisation en masse en utilisant le BPO comme initiateur (0.1% wt) et du styrène distillé¹. Au cours de ce travail, un taux de 10% en masse est utilisé pour la charge hybride. Expérimentalement, cette dernière est mélangée à un volume de styrène sous ultrasons à température ambiante, sous atmosphère d'azote puis l'ensemble est placé à une température de 90°C pendant 24 heures. Un séchage (traitement thermique) supplémentaire est effectué à 100°C pour 2 heures et enfin à température ambiante sous vide pendant 12 heures afin d'évacuer toutes traces de styrène.

III. Caractérisation des hybrides et ses nanocomposites polymères

Les films des polymères nanocomposites sont obtenus après pression à chaud dans les conditions suivantes : pression = 200 bars, $T = 200^\circ\text{C}$, $t = 1$ min.

a. Diffraction des rayons X

Les phases hybrides et les films PS nanocomposites associés sont caractérisés par la diffraction des rayons X (Fig. 1).

¹ LEROUX, F., MEDDAR, L., MORLAT-THERIAS, S., MAILHOT, B., GARDETTE, J.-L., Polymer, 46, 3571 (2005)

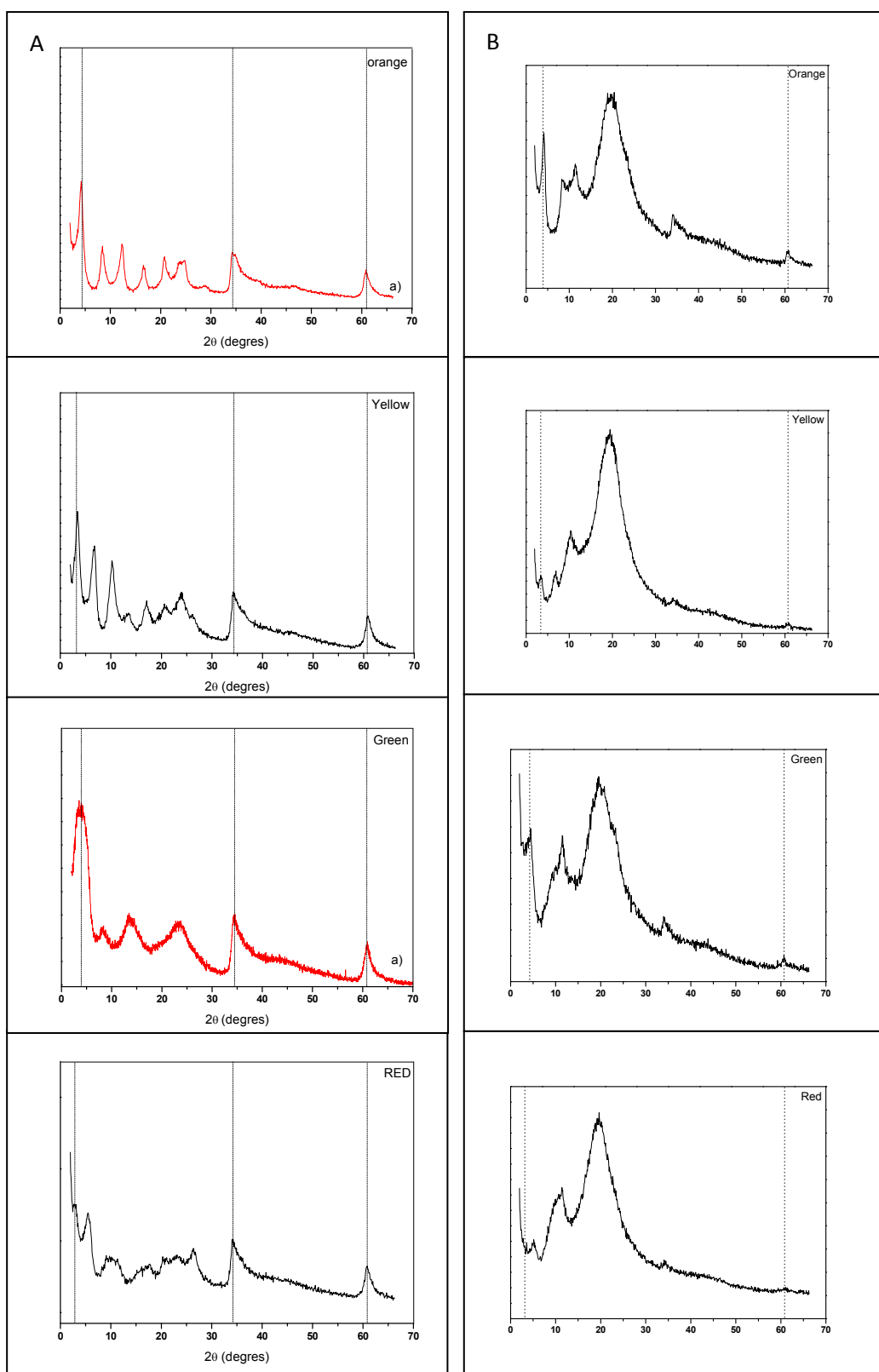


Fig. 1 : diffractogrammes des A : phases hybrides Zn_2Al /colorants et B : PS nanocomposites associés

Les diffractogrammes des différentes phases coprécipitées sont en général caractéristiques d'une structure de type hydroxyde double lamellaire, les différentes raies s'indexent dans un

système hexagonal avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m). La position du premier pic de diffraction (003), est reliée à l'écartement des feuillets, et permet le calcul du paramètre de maille c (avec $c = 3d_{003}$). La raie (110) situé au voisinage de 60° en 2θ est reliée au paramètre a par la relation : $a = 2d_{110}$. Dans notre cas, le paramètre a des différentes phases hybrides et celui des charges dispersées reste constant et égal à $3,07\text{\AA}$. Les distances interlamellaires sont présentées, quant à elles, dans le tableau suivant. On remarque que la distance interlamellaire de la structure HDL lamellaire est conservée après l'incorporation des phases HDL hybrides. Ceci implique la non diffusion des chaînes de PS entre les feuillets contrairement aux cas des phases hybrides utilisant SPMA ou bien MADABS.

$d_{003}(\text{nm})$	Orange	Yellow	Green	Red
$\text{Zn}_2\text{Al}/\text{colorant}$	2,14	2,58	2,12	2,94
PS : $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{colorant}$	2,14	2,58	2,12	2,94

b. IR :

Les spectres IR des phases hybrides colorantes et les nanocomposites correspondants sont donnés sur la Figure 2.

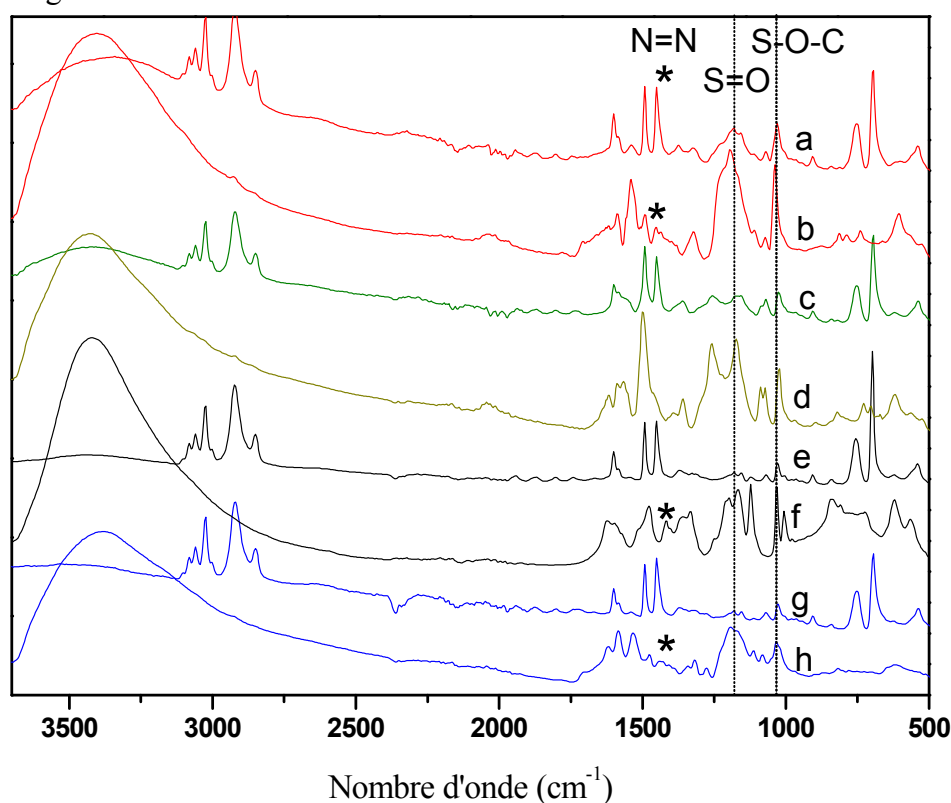


Fig. 2 : Spectres IR des a) PS : $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{yellow}$, b) $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{yellow}$, c) PS: $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{green}$; d) $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Zn}_2\text{Al}/\text{green}$; e) PS: $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{orange}$; f) $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{orange}$; g) PS: $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{red}$; h) $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{red}$; *: (N=N)

La présence de la molécule organique est confirmée par la présence de ses bandes de vibration. Pour permettre l'identification des différentes contributions, les spectres IR des deux phases hybrides sont donnés sur la même figure. La position des bandes de vibration sont en accord avec les données de la littérature.² Les vibreurs S=O, S-O-C, C=O et O-H sont localisés à 1045, 1180, 1720 et 3436 cm⁻¹. Le vibreur de N=N est localisé, à l'exception du green, vers 1420 cm⁻¹.

c. Analyses thermogravimétriques:

Cette technique permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction du cycle de température qui lui est appliqué. Les différents matériaux que nous avons caractérisés ont été soumis, à une rampe de température de 25 à ~1000°C à la vitesse de 10°C/min sous air. Dans cette étude, l'analyse thermogravimétrique est adaptée pour évaluer la composition des matériaux.

Les analyses thermogravimétriques permettent en effet de déterminer les quantités à la fois des molécules d'eau et celle des colorants (X) intercalés dans les matrices HDL. On émet l'hypothèse qu'à 200°C, les molécules d'eau sont extraites des matériaux O/I et qu'à la température finale d'analyse, 1000°C, le produit de décomposition thermique a pour formulation générale Zn₂AlO_{7/2}, à partir de ces deux formules suivantes :

$$1- \frac{M \text{ après perte d'eau}}{M \text{ totale}} = \frac{M[Zn_2Al(OH)_6(colorant)_x]}{M[Zn_2Al(OH)_6(colorant)_x.nH_2O]}$$

$$2- \% \text{ perte de masse (1000°C)} = \frac{M[Zn_2AlO_{7/2}]}{M[Zn_2Al(OH)_6 + x.M(colorant)]}$$

On peut ainsi calculer les quantités d'eau (n) et d'anions intercalées (x) et les confronter aux analyses élémentaires (%Zn, %Al, %S, %N) (Fig.3).

² BELFER, S.; FAINCTAIN, R.; PURINSON, Y.; KEDEM, O., J. Membr. Sci., 172, 113 (2000)

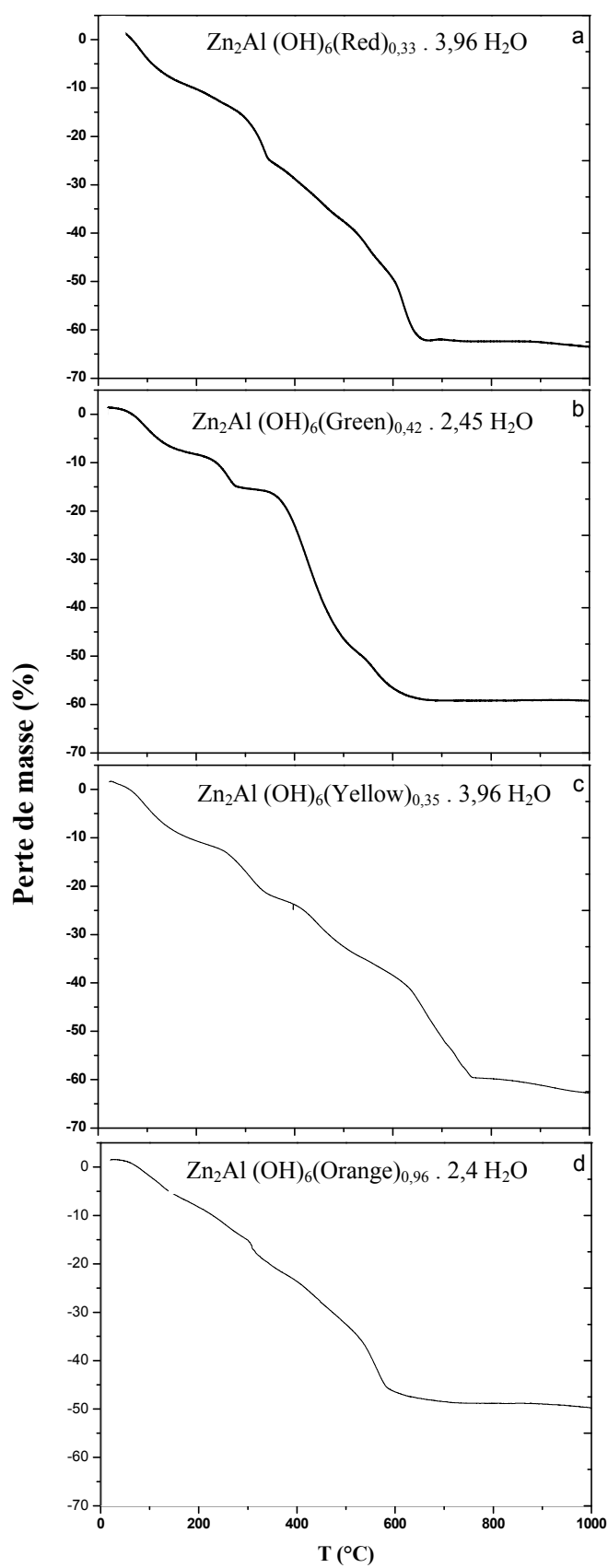


Fig. 3: Analyses thermogravimétriques des phases a) Zn-Al-red, b) Zn-Al-green, c) Zn-Al-yellow, d) Zn-Al-orange

d. Traitement hydrothermal ($\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Yellow}$) :

La phase hybride Yellow a subi un traitement hydrothermal à 120°C pendant trois jours afin d'améliorer sa cristallinité et permettre sa caractérisation structurale. Il s'est avéré que non seulement l'état de cristallinité était nettement amélioré après un tel traitement mais que l'organisation structurale interlamellaire était également profondément modifiée. Dans la figure 4 on superpose les diffractogrammes des phases hybrides avant et après traitement hydrothermal.

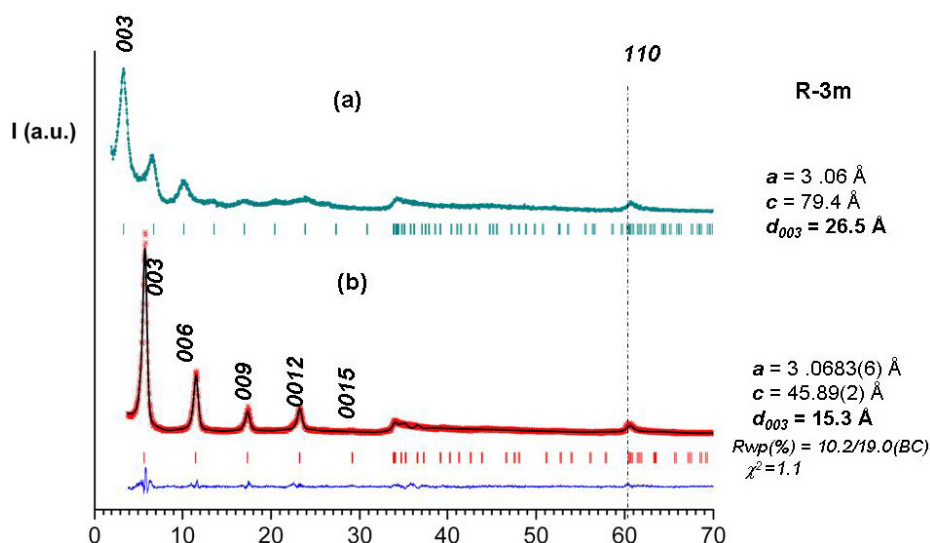


Fig. 4 : Diffractogrammes des phases $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{yellow}$: a) avant ; b) après traitement hydrothermal

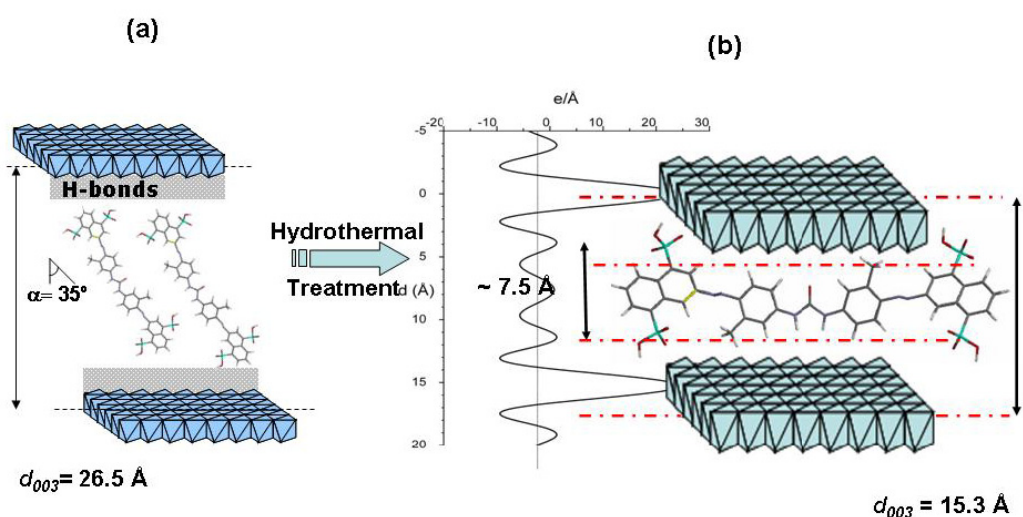


Fig. 5 : Courbe de densité électronique selon l'axe C de $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{yellow}$ avant et après traitement et le model structural correspondant

Le diffractogramme de la phase coprécipitée Zn₂Al/Yellow est caractéristique d'une structure de type hydroxyde double lamellaire (Figure 4), les différentes raies s'indexent dans un système hexagonal avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m). Dans notre cas, les paramètres de maille calculés sont : $a = 2 \cdot d_{110} = 0,306$ et $c = 3 \cdot d_{003} = 7,95$ nm. D'après la distance interlamellaire calculée par la position du premier pic $d_{003} = 2,65$ nm, et en considérant une épaisseur des feuillets de $0,48 \text{ nm}^3$, la taille disponible pour la molécule de Yellow est de $2,17 \text{ nm}$. Yellow a une forme parallélépipédique de $0,69 \cdot 0,69 \cdot 2,23 \text{ nm}^3$. En comparant entre la taille de molécule Yellow et la dimension de l'espace interlamellaire selon la direction de l'empilement, l'arrangement le plus favorable pour Yellow est une position inclinée dans l'espace interlamellaire d'un angle de 35° selon l'axe c . Après traitement hydrothermal, la distance interlamellaire diminue de $2,65 \text{ nm}$ à $1,53 \text{ nm}$. Dans ce cas, les paramètres de maille calculés sont : $a = 0,306 \text{ nm}$ et $c = 4,58 \text{ nm}$. Après traitement hydrothermal, une forte contraction de la distance interlamellaire est observée $\Delta d_{003} = -1,12 \text{ nm}$, indiquant un réarrangement structural important du colorant dans l'espace interlamellaire. Pour obtenir d'autres précisions de l'arrangement des molécules de Yellow intercalées entre les feuillets, la densité électronique monodimensionnel, $\rho(Z)$, pour la structure de Zn₂Al/Yellow sur la longue l'axe c a été construite (Fig.5), les valeurs de $\rho(Z)$ ont été obtenues par une transformée de Fourier des intensités de réflexion des harmoniques $003/006/009/0012/0015$. La carte de densité d'électron 1-D affiche 2 grands pics à $d = 0$ et $1,53 \text{ nm}$ dûs aux couches d'hydroxyle. On observe également trois pics de densité électronique inférieure résultant du contenu interlamellaire. Les groupes sulfonates sont localisés sur les maxima espacés de $0,75 \text{ nm}$ à proximité des couches d'hydroxyles dans l'espace interlamellaire. Cette valeur est proche de la distance verticale entre groupes sulfonates appartenant à un même cycle de naphthalène ($0,69 \text{ nm}$). En tenant compte de la longueur de la molécule yellow, l'interdigitation de l'arrangement en parallèle avec les feuillets hydroxyles est proposé sur la figure 5.

³ ALLMANN, R., *Chimia*, 24, 99 (1970)

e. RMN :

1-cas de Yellow

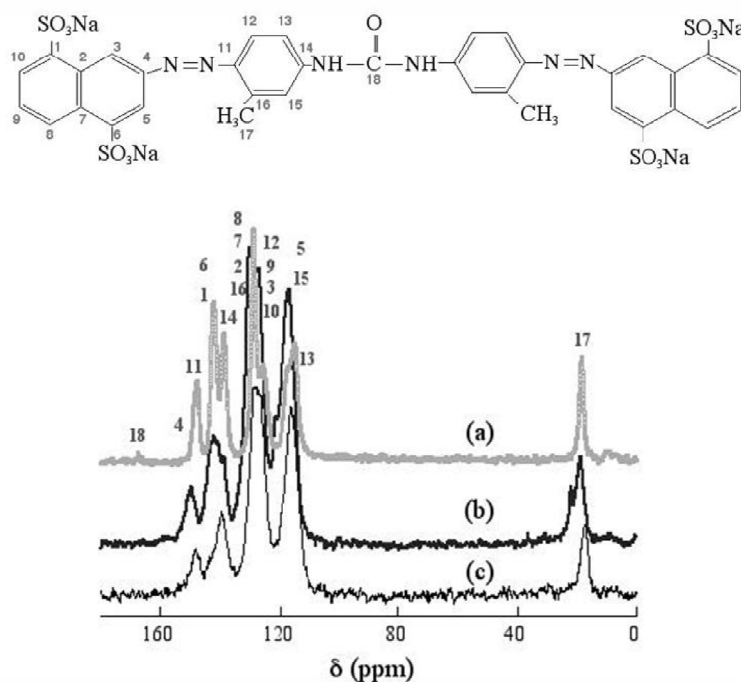


Fig. 6: ^{13}C -CP-MAS RMN: a) yellow; hybride yellow: b) avant; c) après traitement hydrothermal

Yellow présente deux cycles de naphthalène avec deux groupes sulfonate sur ^1C et ^6C . Après son intercalation ($\text{Zn}_2\text{Al}/\text{yellow}$), les déplacements chimiques des carbones attachés aux groupes sulfonate, ^1C et ^6C (Fig.6), diminuent légèrement de 142.6 à 142.3 ppm. Cet effet est généralement interprété par une attraction électrostatique entre la molécule de colorant et la surface intérieure de l'espace interlamellaire HDL par liaisons hydrogène.⁴ Après le traitement hydrothermal, le déplacement est beaucoup plus grand; les déplacements chimiques de ^1C et ^6C sont alors superposables à ^{14}C , indiquant une interaction plus forte entre la molécule et la structure hôte. D'autre part, les déplacements chimiques de carbones liés au $\text{N}=\text{N}$, ^4C et ^{11}C sont aussi déplacés après intercalation, cependant après le traitement hydrothermal ces déplacements sont revenus à leurs positions initiales présentes dans le sel.

⁴ ElMoujahid, M., Besse, J.-P., Leroux, F., J.Mater. Chem. 12, 3324, (2003)

2-cas de Green:

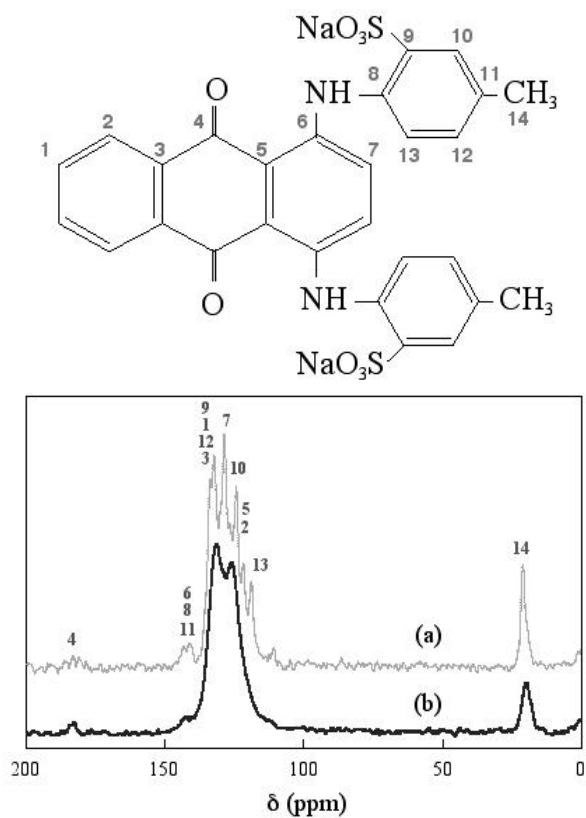


Fig. 7: ^{13}C -CP-MAS RMN: a) Green; b) hybride Green

3-cas de Orange:

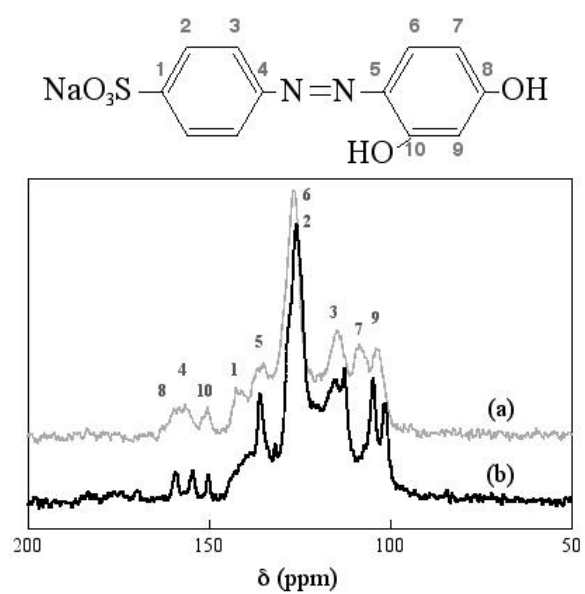


Fig. 8: ^{13}C -CP-MAS RMN: a) Orange; b) hybride Orange

4-cas de Red :

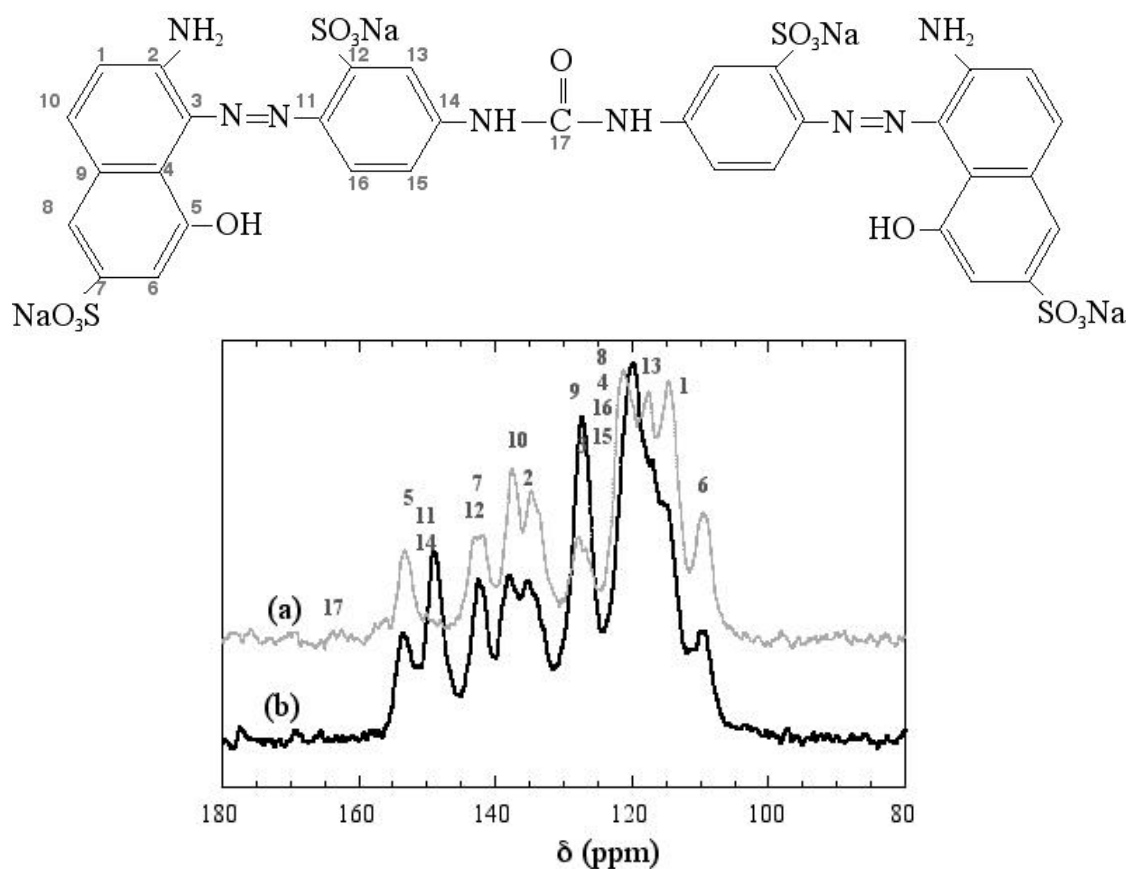


Fig. 9: ^{13}C CP-MAS RMN: a) Red; b) hybride Red

Pour savoir s'il y a des modifications d'ordre structural, nous avons procédé à une caractérisation par la spectroscopie RMN ^{13}C en condition CP-MAS des colorants avant et après intercalation ($\text{Zn}_2\text{Al}/\text{colorant}$). L'apparition des pics des colorants dans le spectre de l'hybride montre la présence de « Colorant » dans l'HDL (Fig. 7, 8, 9). Il n'y a pas d'effet remarqué de matrice sur les déplacements chimiques des noyaux ^{13}C des molécules de colorant, que cela soit Orange, Green ou Red.

f. DRX des Bleus

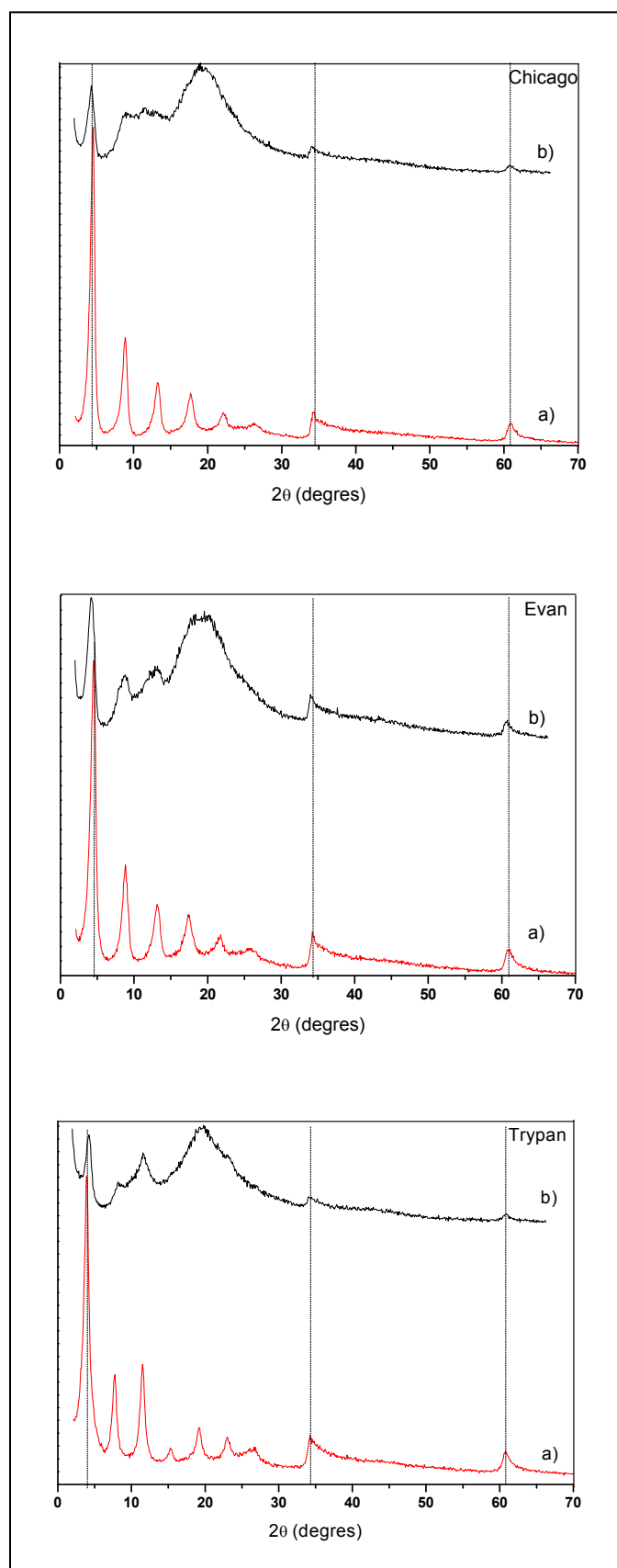


Fig. 10: diffractogrammes a) des phases hybrides $\text{Zn}_2\text{Al/Blue}$ et b) PS: $\text{Zn}_2\text{Al/Blue}$

La ressemblance des structures moléculaires de Chicago, Evan et Niagara Bleu (taille et fonctionnalité), entraîne celle des diffractogrammes des hybrides correspondants. Les diffractogrammes sont caractéristiques d'une structure de type hydroxyde double lamellaire, et on observe une relativement bonne cristallinité avec la présence de six harmoniques au minimum. Les distances interlamellaires pour les hybrides et leurs nanocomposites correspondants sont semblables indiquant l'absence de diffusion des chaînes de PS dans l'espace interlamellaire (Tableau 1).

g. Analyses thermogravimétriques

A partir des analyses thermogravimétriques sous air (TGA) on peut calculer les formules chimiques de différentes phases HDL (Tableau 1). De même que précédemment, les différents matériaux ont été soumis à l'analyse thermogravimétrique.

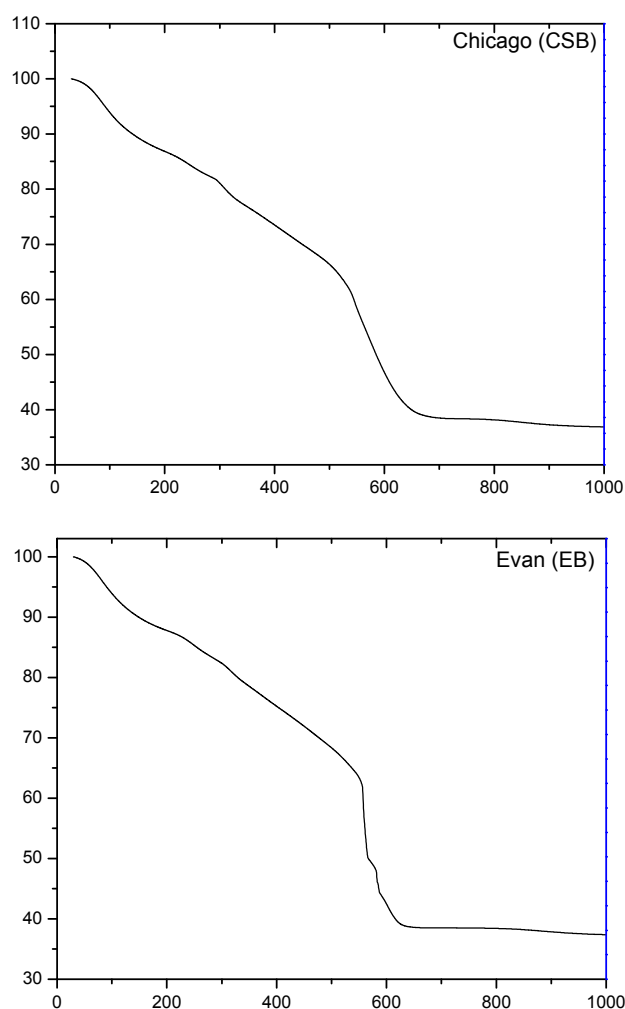


Fig. 11: Analyses thermogravimétriques des phases hybrides a) Zn-Al-Chicago, b) Zn-Al-Evan

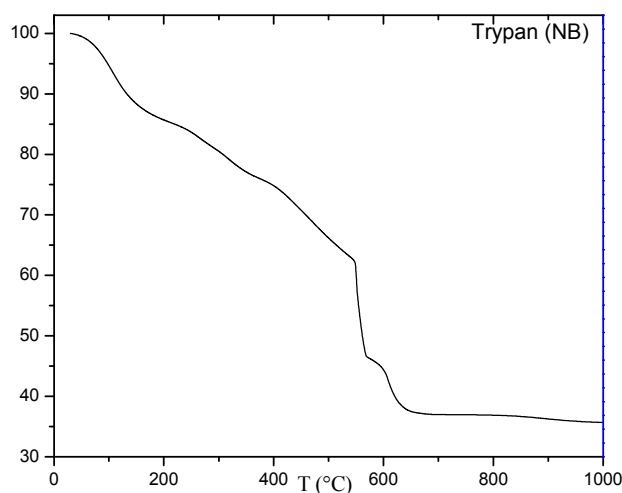


Fig. 12: Analyses thermogravimétriques de la phase hybride Zn-Al-Trypan

h. Analyses chimiques:

Composition chimique	d_{003} (nm) (Hybride et PS/hybride)
$Zn_2Al(OH)_6(NB)_{0,23.5,13}H_2O$	2,3463
$Zn_2Al(OH)_6(CSB)_{0,22.4,04}H_2O$	2,0448
$Zn_2Al(OH)_6(EB)_{0,23.3,83}H_2O$	2,0612

Tableau 1 : Composition chimique et distances interlamellaires d'hybrides Bleus

i. Arrangement des molécules de Bleu intercalées :

La carte de densité électronique monodimensionnel, $\rho(Z)$, pour la structure de $Zn_2Al/Bleu$ selon l'axe c est présentée sur la (Fig.13, 14, 15), pour $Zn_2Al/Trypan$, $Zn_2Al/Chicago$ et $Zn_2Al/Evan$, respectivement.

1- $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Trypan}(\text{Niagara})$:

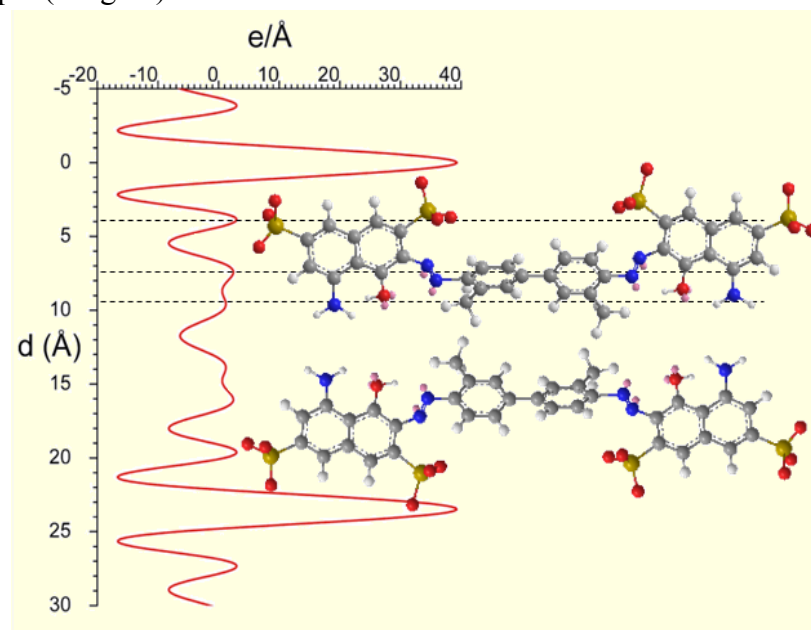


Fig. 13 : Courbe de densité électronique selon l'axe C de $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Trypan}=\text{Niagara}$

2- $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Chicago}$:

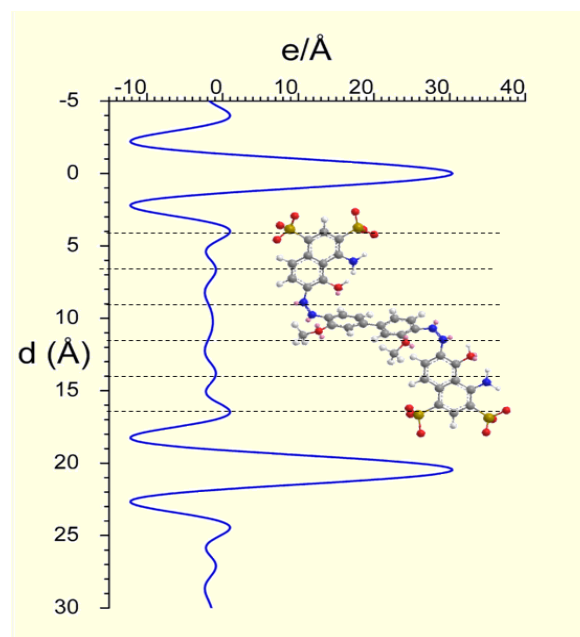


Fig. 14 : Courbe de densité électronique selon l'axe C de $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Chicago}$

3- $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Evan}$:

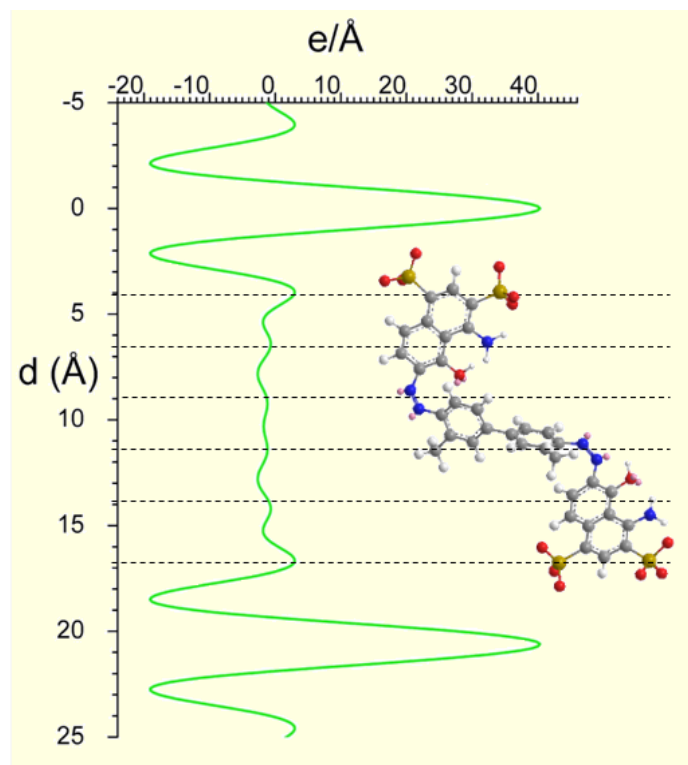


Fig. 15: Courbe de densité électronique selon l'axe C de $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Evan}$

Evan et Chicago présentent toutes deux une architecture moléculaire très semblable à part la présence d'un méthyle pour Evan sur le carbone ^{16}C ou bien celle d'un groupement methoxide O^{17}CH_3 sur ce même carbone pour Chicago. Il en résulte, comme nous l'avons vu, une distance interlamellaire quasi identique pour les deux phases hybrides correspondantes. La position de quatre groupements sulfonate de part en d'autre de la molécule suggère en premier lieu que la molécule doit interagir avec deux feuillets successifs et se positionner en monocouche compte tenu de sa symétrie. Cette vue est en accord avec la courbe de densité électronique pour les deux hybrides $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Chicago}$ et $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Evan}$, les courbes 1D ne présentent en effet pas de minima d'occupation, le long de l'axe d'empilement dans l'espace interlamellaire. Ceci est donc en accord avec la formation d'une monocouche. Par contre pour Niagara, la disposition des groupements sulfonate doit empêcher un tel arrangement interlamellaire, les groupements sulfonate présents sur un même côté de la molécule laissent à penser que les molécules doivent s'arranger en bicouche dans l'espace interlamellaire. Cette fois, un minima au milieu de l'espace lamellaire est très nettement dessiné sur la courbe 1D, ceci reflète l'écart entre les molécules Niagara disposées en bicouche. Les courbes de densité électronique valident notre hypothèse simpliste sur l'arrangement moléculaire interlamellaire

et sa relation directe avec la position relative des groupements fonctionnels sur les macromolécules. Nous verrons que ces différences d'agencement moléculaire ont un effet très important sur le comportement rhéologique de polymère nanocomposite utilisant ces assemblages O/I comme charge (section V. Rhéologie)

j. Etude par spectroscopie RMN :

-CP MAS ^{13}C : Bleu

Les différents pics de résonnance sont attribués aux carbones de différentes molécules de bleu (Niagara, Evan, Chicago Sky). L'apparition de ces pics dans le spectre des phases hybrides montre la présence de « Bleu » dans l'HDL (Fig. 16, 17, 18). Il n'y a pas d'effet remarqué de matrice sur les déplacements chimiques des noyaux ^{13}C des molécules de Bleu, que cela soit Trypan, Niagara ou bien Evans Blue.

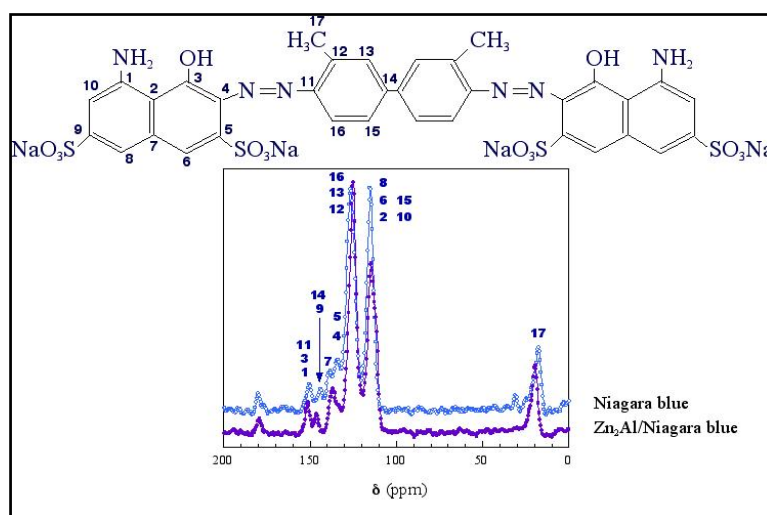


Fig. 16 : ^{13}C -CP-MAS RMN: de Niagara bleu et $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{Niagara}$

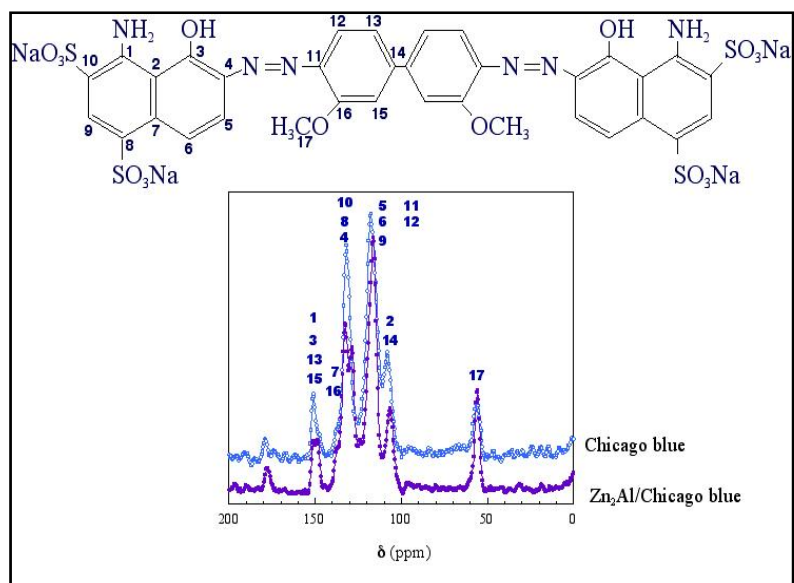


Fig. 17 : ^{13}C -CP-MAS RMN: de Chicago bleu et Zn₂Al/Chicago

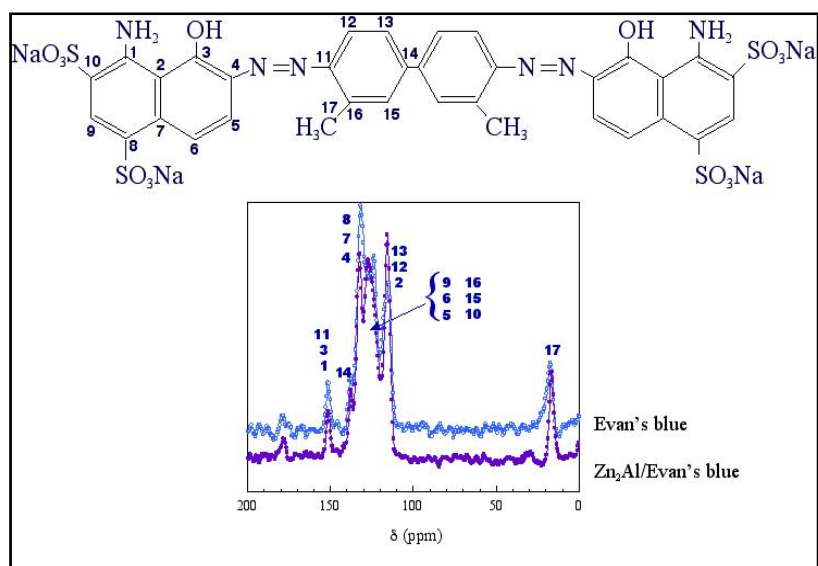


Fig. 18 : ^{13}C -CP-MAS RMN: de Evans bleu et Zn₂Al/Evan

IV. Propriétés optiques (UV-Visible) :

1-Cas des Bleus :

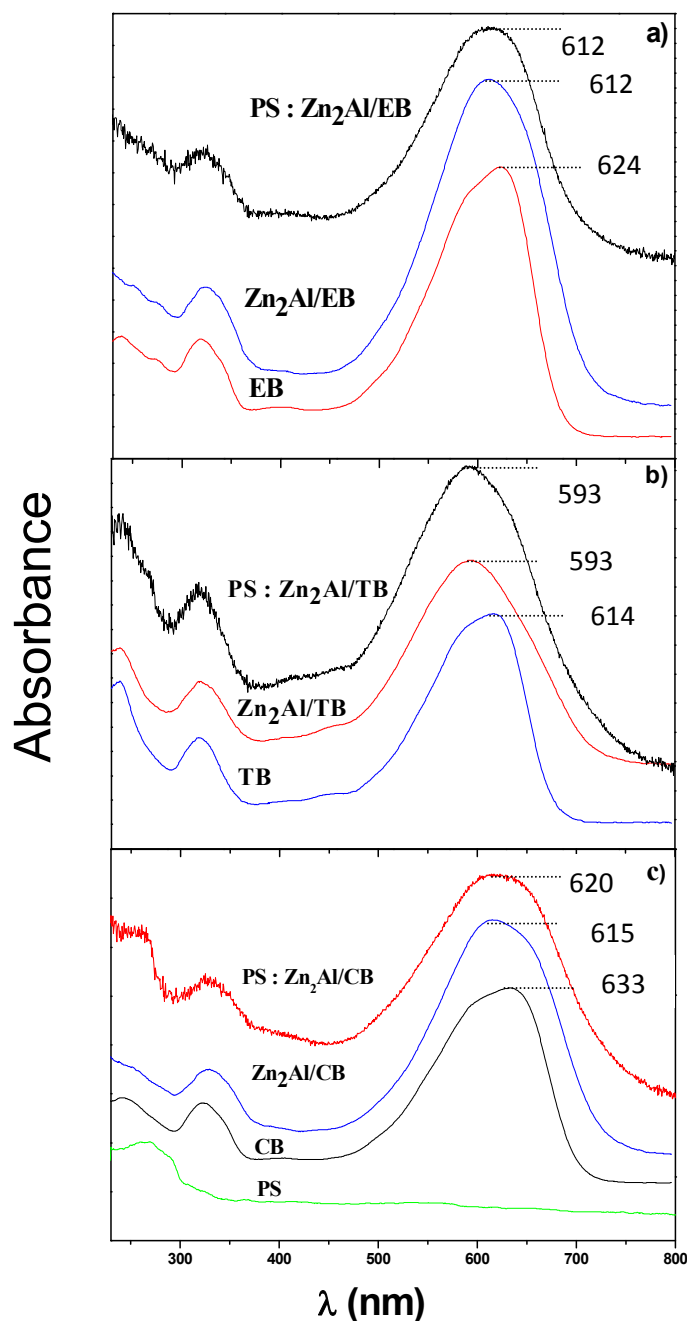
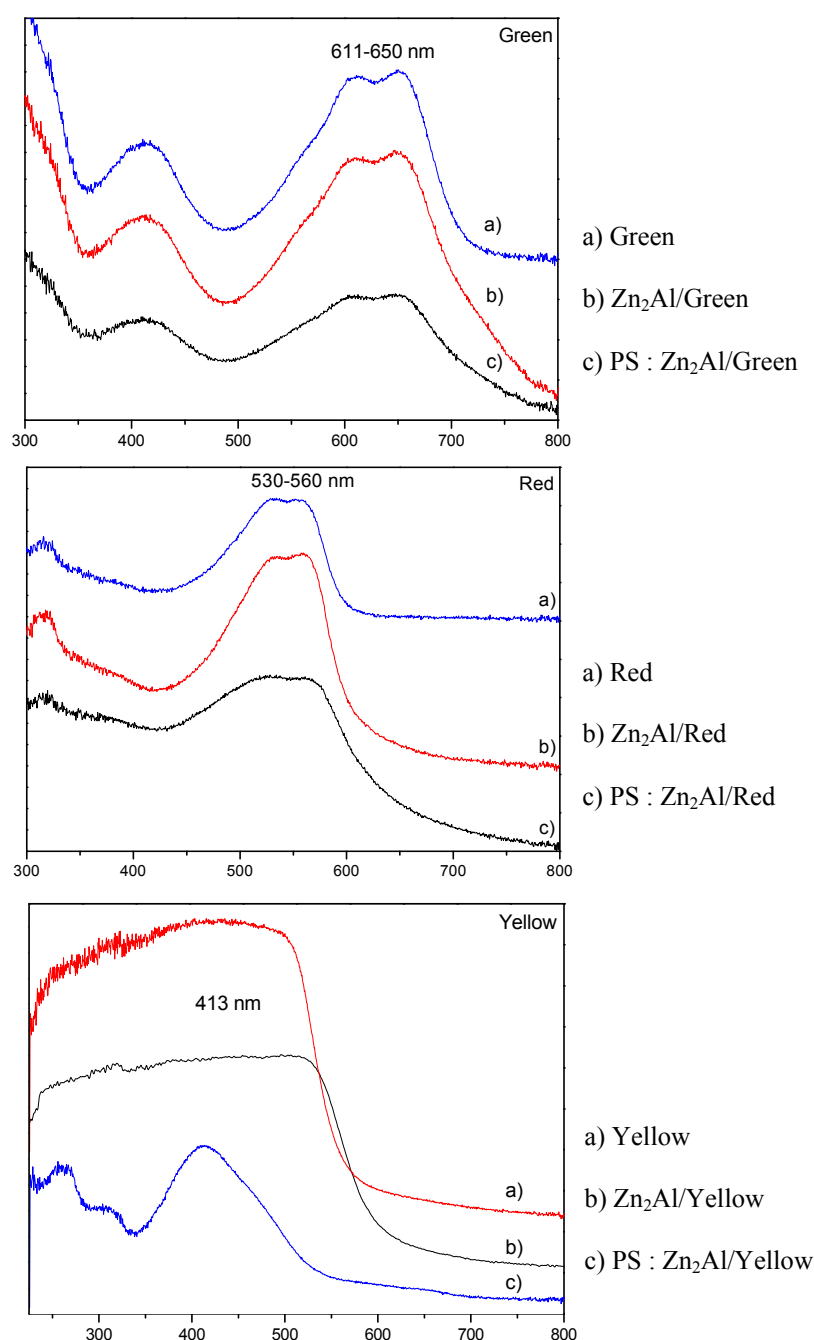


Fig. 19 : Spectres UV-Visibles des bleus, ses hybrides et ses nanocomposites : a)Evan ; b)Trypan ; c)Chicago

Pour les différents colorants Bleu, on remarque un déplacement du pic d'absorbance vers les hautes énergies. Ce décalage se traduit par un effet hypsochromique. Ceci indique l'absence d'interactions supplémentaires après l'incorporation des molécules colorantes. Les faibles décalages observés $\Delta \lambda \sim 10\text{-}15$ nm suggèrent que l'environnement local des chromophores

n'est pas modifié. Nous pensons que l'arrangement moléculaire imposé par la structure HDL empêche les molécules de former des interactions $\pi - \pi$ (longueurs d'onde attendues à de plus basses valeurs) lorsque ceux-ci sont incorporés dans l'espace interlamellaire. La stabilité optique du colorant est conservée au sein du polymère ; les mêmes pics d'absorbance des phases hybrides se retrouvent en effet dans les nanocomposites polymères correspondants. Il faut noter que le polystyrène ne présente pas de pic d'absorbance entre 300 et 800 nm, les limites d'absorbance des colorants. Le décalage vers les hautes énergies est expliqué dans le cas d'assemblage lamellaire par une agrégation de type H.

2-Cas des autres colorants :



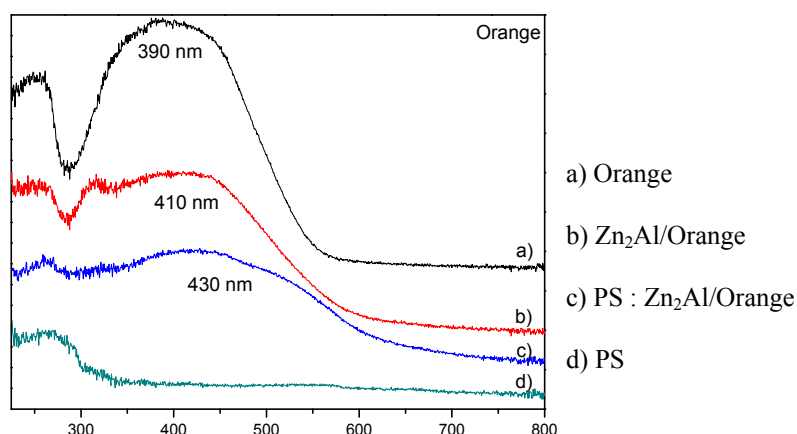


Fig. 20 : Spectres UV-Visibles des colorants, ses hybrides et ses nanocomposites : Green ; Red ; Yellow ; Orange.

Les pics d'absorbance de Green, Red ne sont pas changés dans les phases hybrides dérivées et les nanocomposites polymères associés. Comme précédemment ceci souligne l'absence d'interactions intermoléculaires, les échantillons présentent tous une stabilité optique. Dans le cas de Orange et de Yellow on remarque par contre un déplacement des massifs d'absorbance. Plus particulièrement pour Orange, le décalage est de 20 nm vers les plus hautes longueurs d'onde pour la phase hybride. Ceci s'interprète par un effet bathochromique résultant d'une agrégation de type J⁵. Ce déplacement est prolongé à 430 nm dans le nanocomposite. Les interactions des molécules Orange en surface des cristallites avec les chaînes de PS pourraient expliquer ce décalage supplémentaire. Une telle hypothèse sera formulée dans la partie consacrée à l'étude rhéologique.

V. **Traitement thermique et propriété optique :**

Dans les figures suivantes, on montre les spectres d'absorbance des colorants seuls à 25, 120 et 250°C ainsi que les phases hybrides associées aux mêmes températures.

⁵ BAUER, J., BEHRENS, P., SPECKBACHER, M., LANGHALS, H., Adv. Funct. Mater. 13 241–248, (2003)

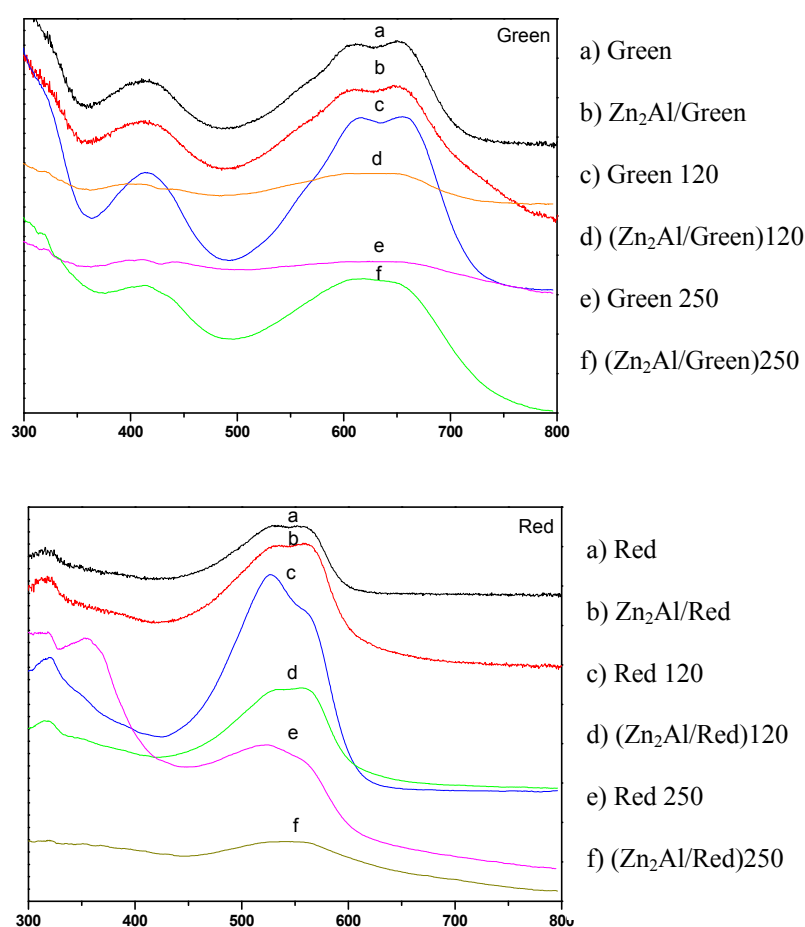


Fig. 21 : Spectres UV-Visibles des colorants et ses hybrides: Green ; Red ; avant et après traitement thermique à 120°C et 250°C.

Dans le cas de Green à température ambiante, aucun changement n'avait été observé, à 120°C, le spectre de Green n'est pas changé, mais la phase hybride présente une diminution d'intensité. On observe un effet hypochromique qui pourrait résulter de la diminution de la conjugaison des chromophores entre eux sous l'influence de la température. Une forte diminution du coefficient d'absorption moléculaire est observée après traitement à 250°C pour Green. Par contre la phase hybride à 250°C semble mieux résister puisqu'on observe le même spectre après un traitement à 120°C ; le colorant dans ce cas est protégé entre les feuillets de l'HDL conduisant ainsi à une stabilité en température des propriétés optiques.

De la même façon, la similitude des spectres optiques à température ambiante pour Red et sa phase hybride dérivée laisse place à certains changements en température. Un effet hypochromique est observé pour les phases hybrides calcinées par rapport aux colorants

calcinés à 250°C, température correspondant au début de l'effondrement de la phase hybride, expliquant ainsi la diminution d'intensité.

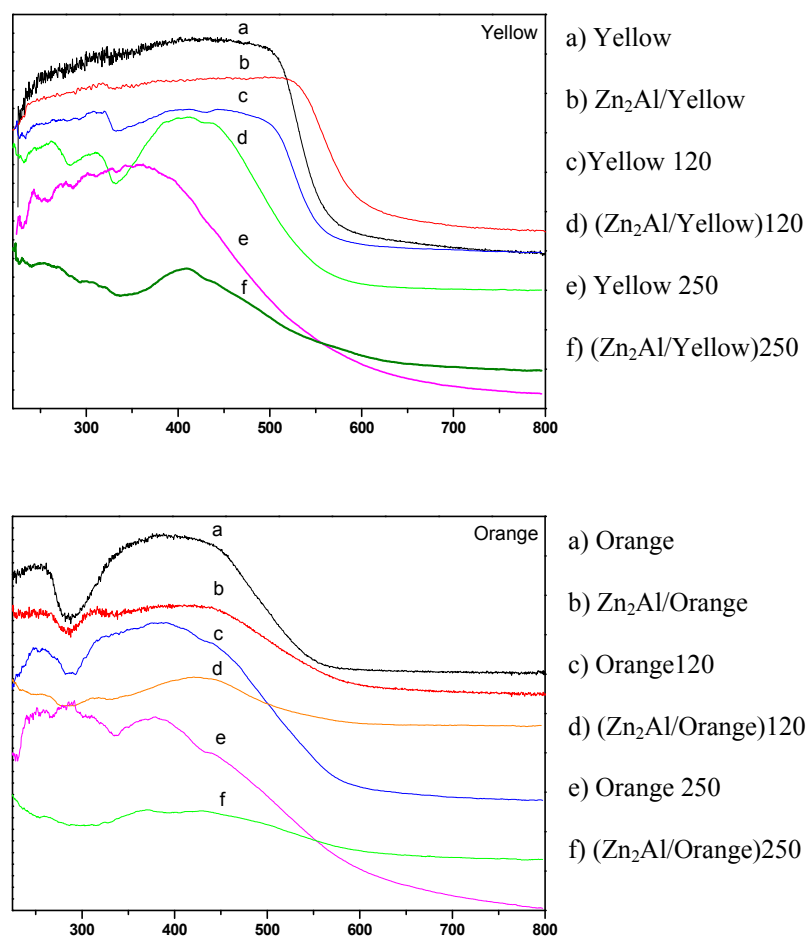


Fig. 22 : Spectres UV-Visibles des colorants et ses hybrides: Yellow ; Orange ; avant et après traitement thermique à 120°C et 250°C.

Dans le cas de Yellow, à température ambiante on remarque un effet bathochromique de la phase hybride par rapport à la molécule seule dû aux interactions entre le colorant et l'HDL. A 120°C, on remarque une diminution de largeur de pic de l'hybride par rapport au colorant. Par contre à 250°C, un effet bathochromique de l'hybride est observé par rapport au colorant et associé à une diminution d'intensité (effet hypochromique). Ceci peut se traduire par à la fois plus d'interactions et moins de conjugaison des chromophores.

Dans le cas de Orange, on a une progressive des effets bathochromique et hypochromique qui augmentent avec la température.

VI. Evolution structurale en fonction de la température

L'évolution structurale en fonction de la température est suivie par une analyse *in-situ* en diffraction des rayons X sous flux d'air.

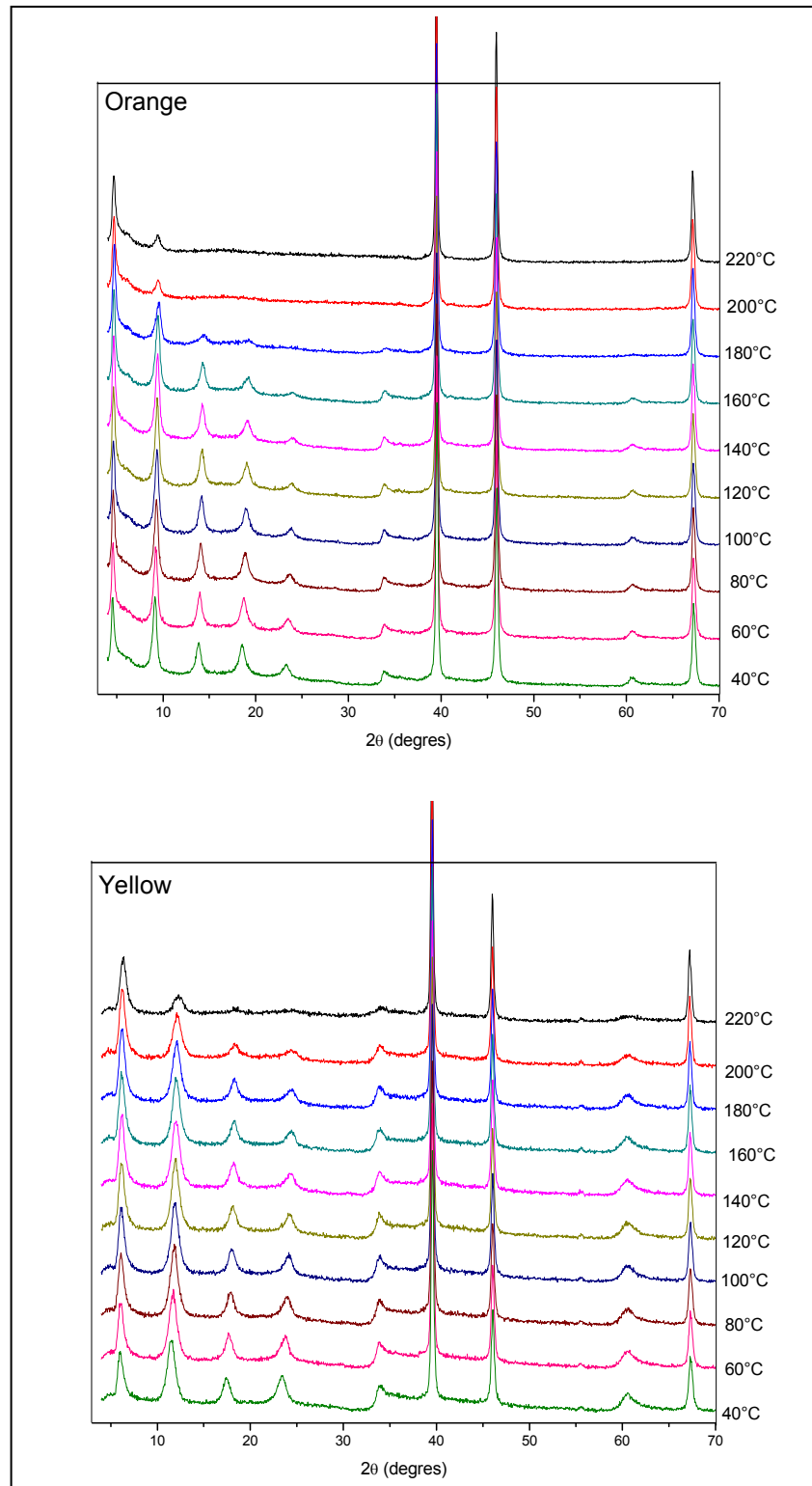


Fig. 23: Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [Zn-Al/Orange] et [Zn-Al/Yellow] ; sous air.

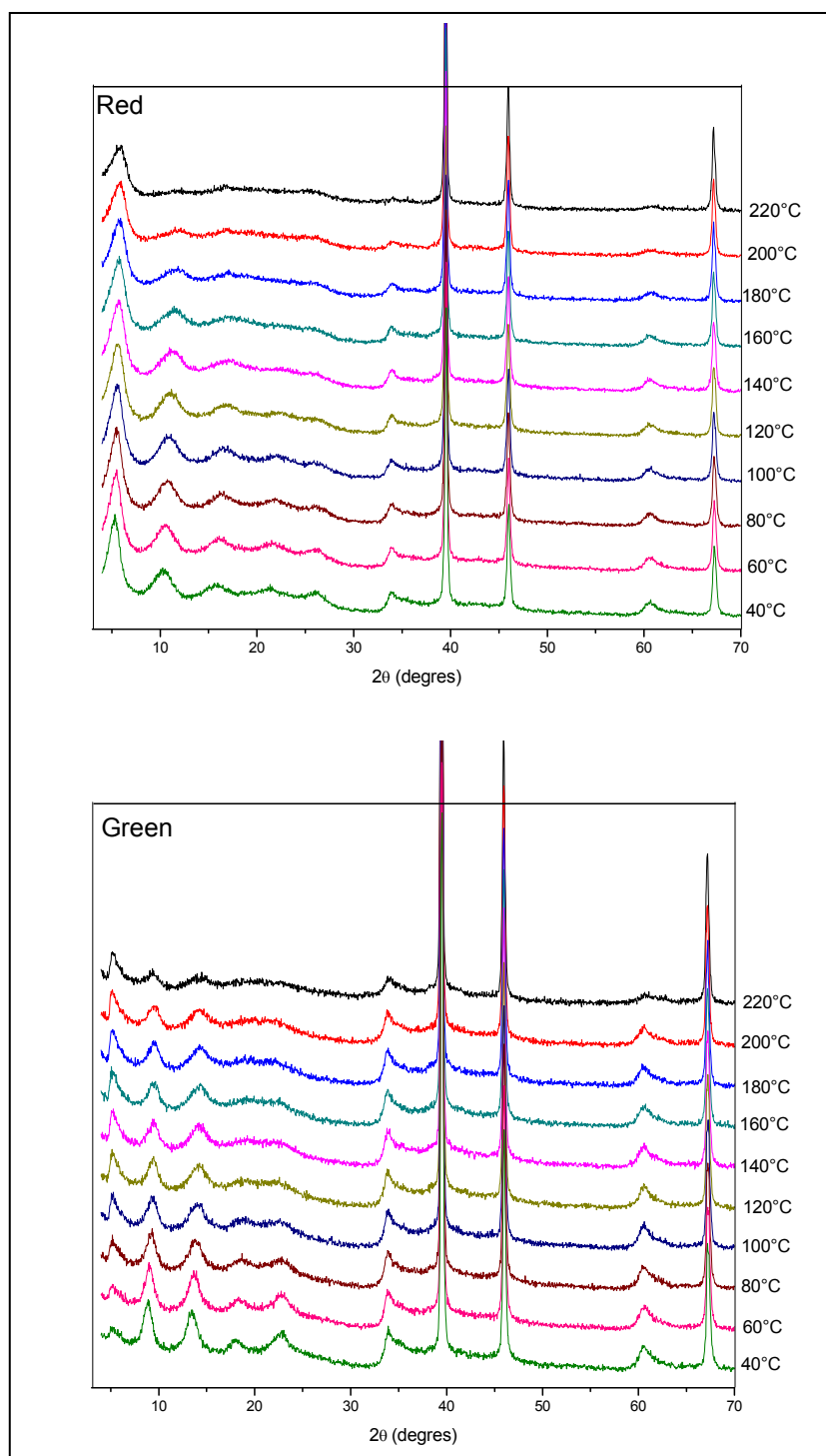


Fig. 24: Evolution des diffractogrammes X en fonction de la température pour la phase [Zn-Al/Red] et [Zn-Al/Green] ; sous air.

De manière générale, l'analyse des diffractogrammes révèle une stabilité structurale pour la phase hybride [Zn-Al/colorant]. On remarque une diminution de la cristallinité pour les différentes phases hybrides avec l'augmentation de la température jusqu'à 180°C. On note tout d'abord une diminution progressive des harmoniques, indiquant un désordre de plus en

plus important dans la séquence d'empilement des phases hybrides. L'effondrement de la structure lamellaire est ensuite observé à 220°C avec la disparition totale du pic de diffraction (110). Jusqu'à cette température, la distance interlamellaire des différentes phases hybrides reste toutefois conservée, soulignant le rôle pilier des molécules organiques.

➤ Autres compatibilisants

Pour compléter les études et dans un souci de comparaison, on a choisi un surfactant, le dodécyl benzène sulfonate (DBS), présentant une longue chaîne alkyle de longueur comparable au MADABS. La phase HDL carbonate est également étudiée en référence. Les phases hybrides Zn_2Al/DBS et Zn_2Al/CO_3 sont synthétisées par la même méthode de synthèse que précédemment, par coprécipitation à pH = 10. On compare, dans la figure 25, les diffractogrammes de la phase hybride Zn_2Al/DBS et son nanocomposite associé PS : Zn_2Al/DBS à un pourcentage de 10% en masse de même que les diagrammes X de la phase carbonate et du nanocomposite correspondant.

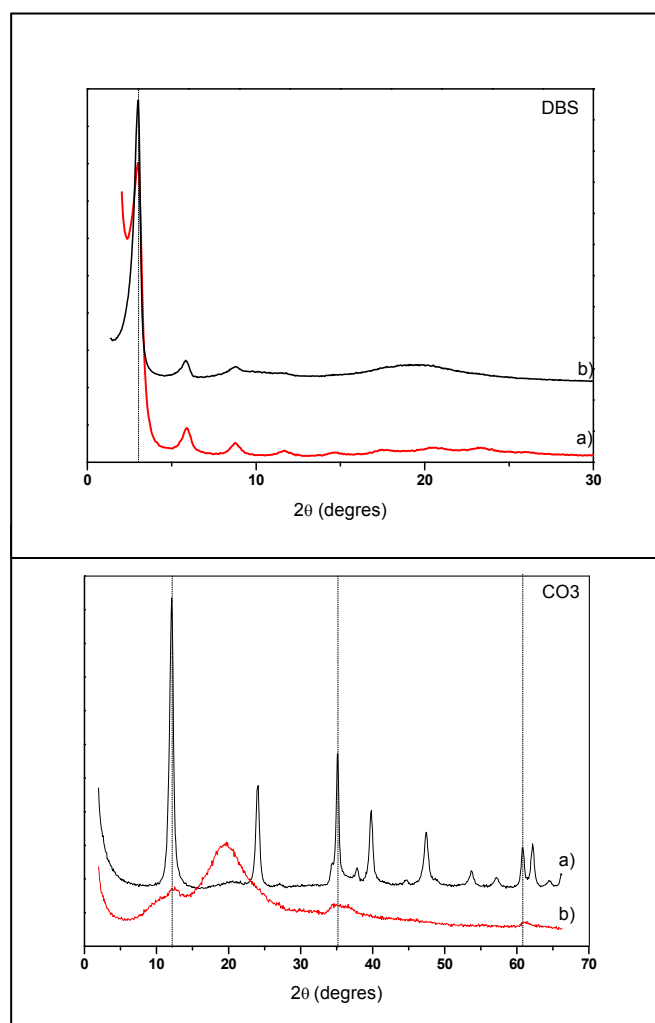


Fig.25: Diffractogrammes de la phase hybride a) Zn_2Al/DBS ; Zn_2Al/CO_3 b) PS : Zn_2Al/DBS ; PS : Zn_2Al/CO_3

Les diffractogrammes des phases obtenues sont en général caractéristiques d'une structure de type hydroxyde double lamellaire, les différentes raies s'indexent dans un système hexagonale avec une symétrie rhomboédrique (groupe d'espace R-3m). Dans ce cas, les paramètres de maille calculés sont : $a = 0.3074$ nm et $c = 8,79$ nm ($c = 3 \cdot d_{003}$) dans le cas de DBS ; $a = 0.3074$ nm et $c = 2,19$ nm dans le cas de CO_3 .

Une étude supplémentaire réalisée dans le cas de DBS s'inspire des résultats obtenus (AMPS et SPMA) après traitement thermique des précurseurs organiques. La phase hybride est chauffée à 185°C pendant 4 heures (Fig.26 a), on remarque une diminution importante de la cristallinité. Parallèlement DBS est calciné à 185°C pendant 12 heures avant son incorporation, la phase hybride obtenue est $\text{Zn}_2\text{Al}/(\text{DBS})\text{T}$ (Fig.26 c). Une solution DBS est aussi portée à 185°C pendant 12 heures, la phase hybride $\text{Zn}_2\text{Al}/(\text{DBS})\text{Tsol}$ (Fig.26 d). Ces deux derniers matériaux présentent une cristallinité plus importante que la phase hybride initiale. Cette amélioration de la cristallinité peut s'expliquer par un arrangement plus ordonné des molécules. La dimension de l'espace interlamellaire des phases hybrides HDL reste identique dans tous les cas.

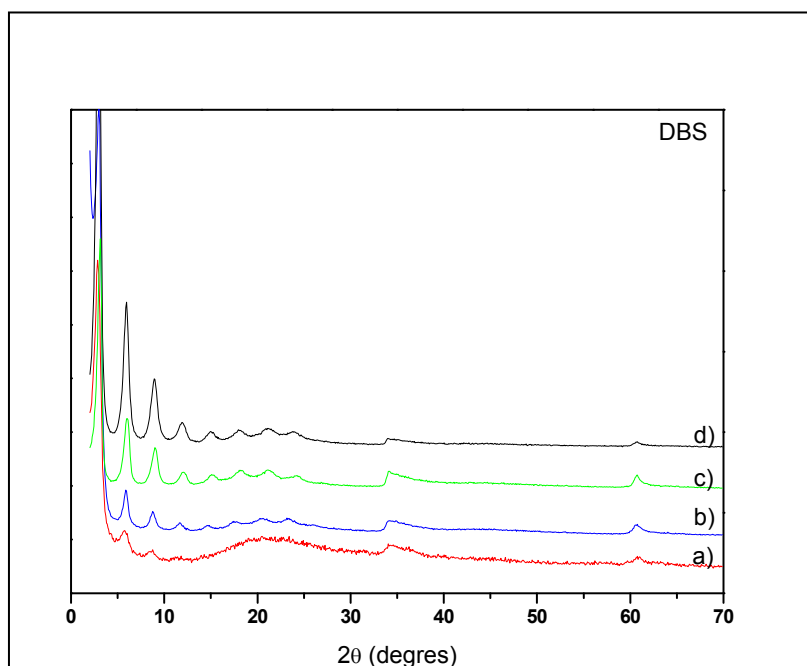


Fig. 26: Diffractogrammes des phases a) $(\text{Zn}_2\text{Al}/\text{DBS})\text{T}$; b) $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{DBS}$; c) $\text{Zn}_2\text{Al}/(\text{DBS})\text{T}$; d) $\text{Zn}_2\text{Al}/(\text{DBS})\text{Tsol}$

VII. Rhéologie :

Le comportement rhéologique des nanocomposites colorants a été étudié à différentes températures (180, 200, 220 et 240°C). Dans cette étude on s'intéresse à la nature du colorant organo-modifiant les plaquettes HDL et leur relation aux interactions charge/polymère en comparant avec le PS seul.

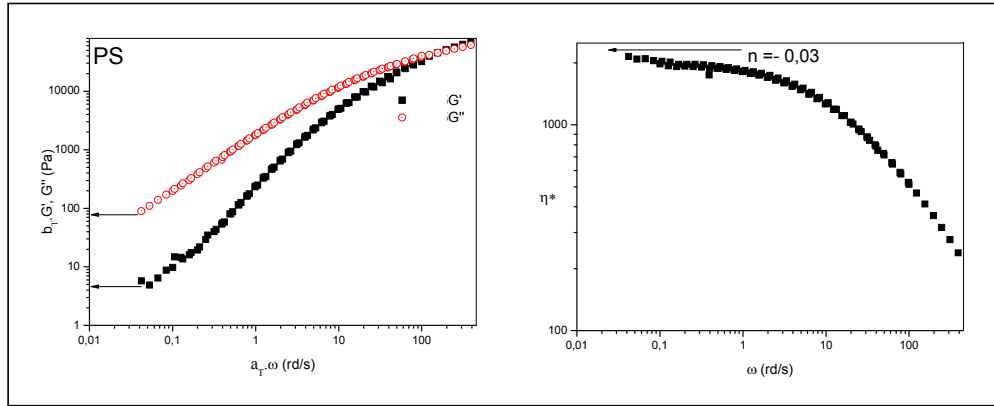


Fig. 27 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS, pressé à 200°C

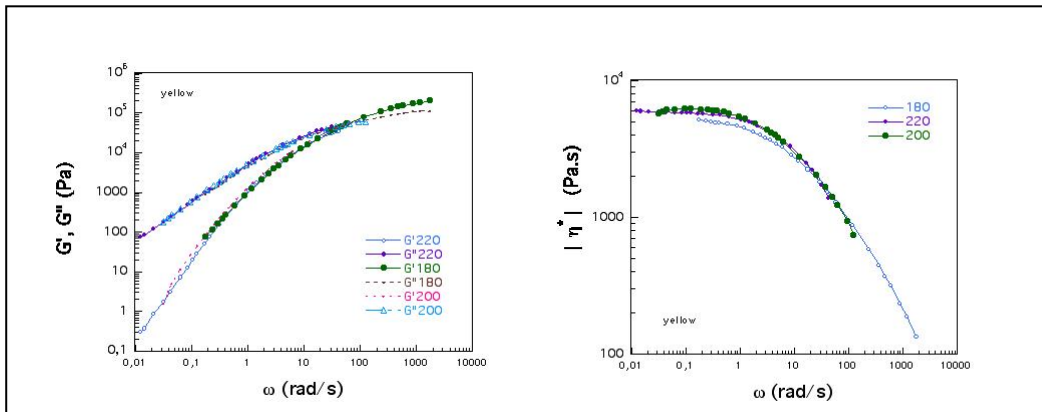


Fig. 28 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : Yellow [10%], pressé à 200°C

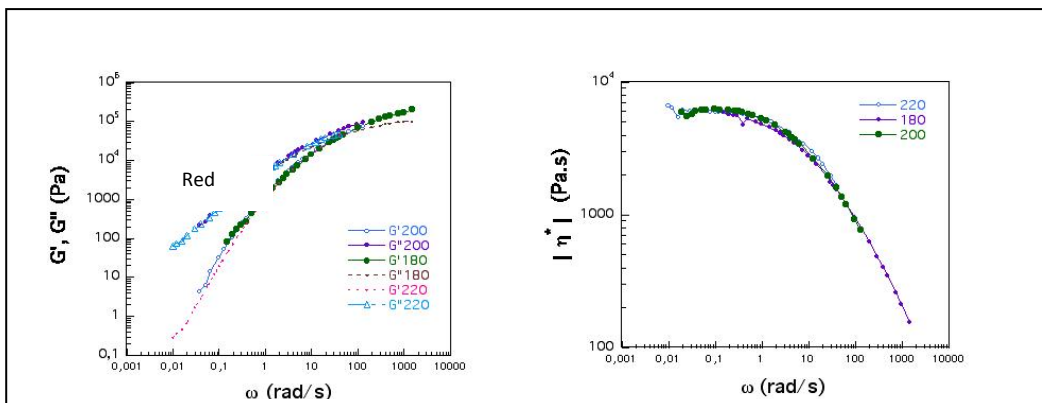


Fig. 29 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : Red [10%], pressé à 200°C

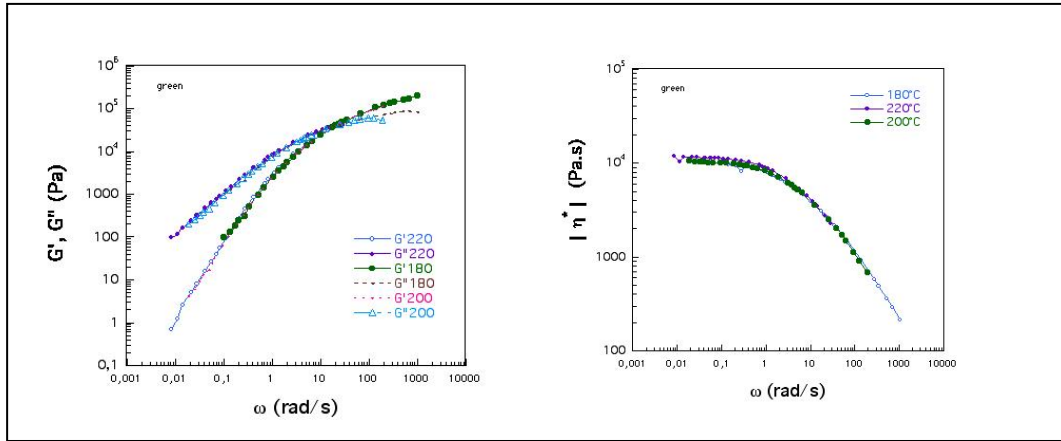


Fig. 30 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : Green [10%], pressé à 200°C

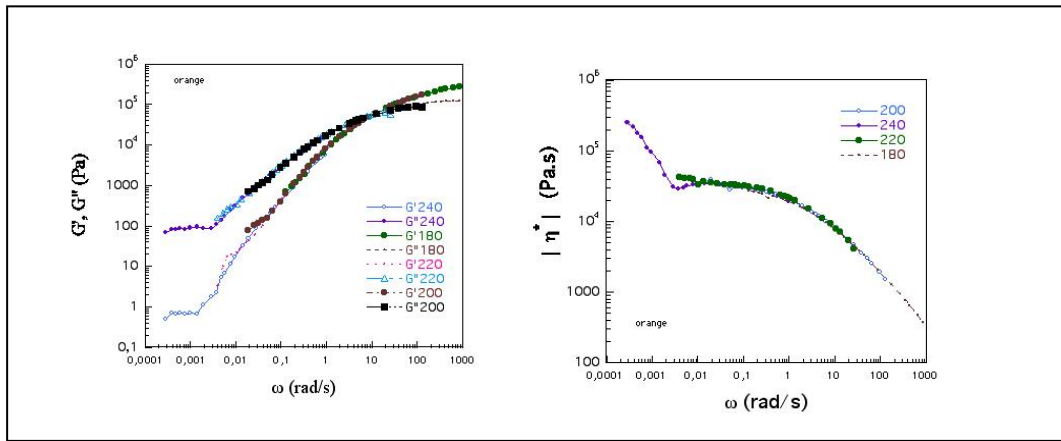


Fig. 31 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : Orange [10%], pressé à 200°C

Dans le cas de Yellow, Red et Green, les modules d'élasticité et de viscosité G' , G'' sont superposables avec ceux de PS, c'est-à-dire que dans la zone des basses fréquences de cisaillement (au faible gradient de cisaillement), les pentes de G' et G'' dans la zone terminale sont proches respectivement de 2 et 1. Ces valeurs correspondent aux valeurs théoriques de l'écoulement d'un liquide viscoélastique. L'indice de pseudo-plasticité est quant à lui nul. Dans ces trois cas aucun effet sur les propriétés rhéologiques du PS n'est observé et on retrouve donc le comportement du PS qui est un fluide newtonien.

Par contre dans le cas de Orange, on a une grande amélioration des propriétés rhéologiques. On passe en effet d'un état liquide à un état quasi-solide avec l'apparition d'un sous plateau à basse fréquence visible sur la courbe maîtresse G' , G'' .

Ceci se traduit également par un indice de pseudo-plasticité différent de zéro et montre la présence d'interactions fortes entre les chaînes de PS et la charge lamellaire. Ceci peut s'interpréter par l'effet des phénomènes de friction des molécules monofonctionnelles Orange à la surface des plaquettes HDL avec les chaînes de PS.

Cas de Bleu :

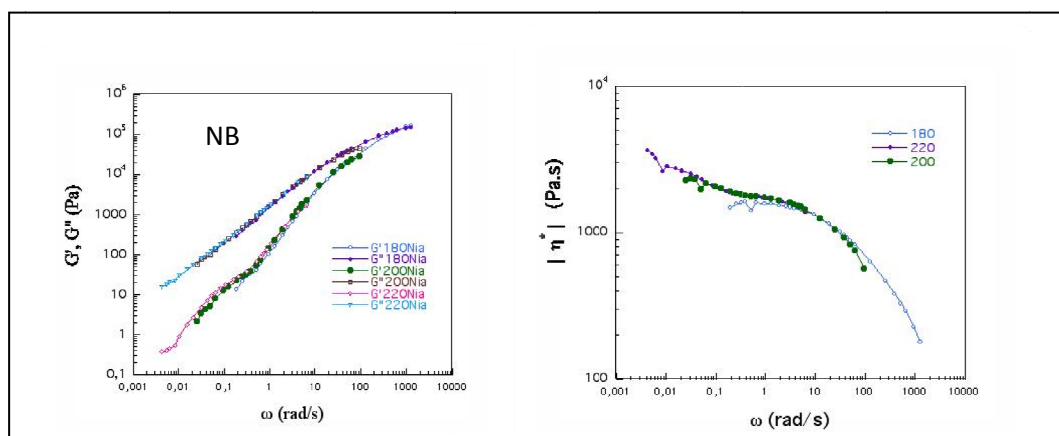


Fig. 32 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : Zn_2Al/NB ,10% pressé à 200°C

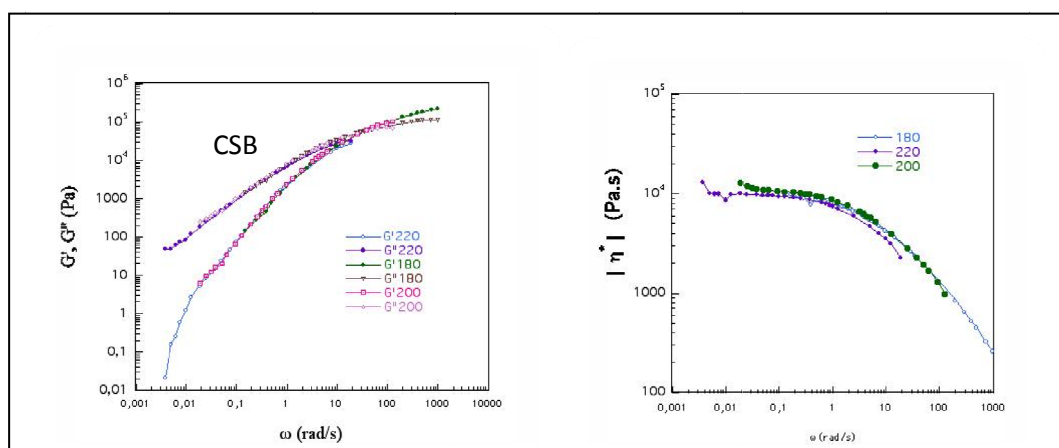


Fig. 33 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : Zn_2Al/CSB [10%], pressé à 200°C

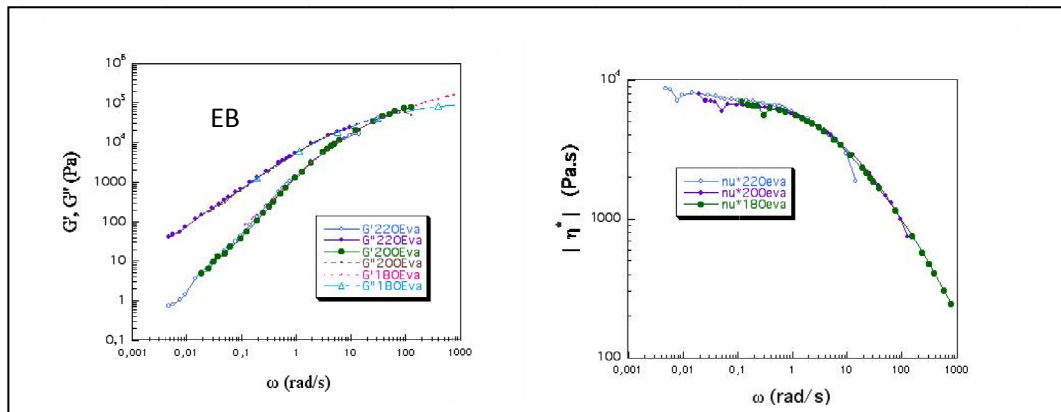


Fig. 34 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : Zn_2Al/EB [10%], pressé à 200°C

Les variations des modules G' et G'' en fonction de la pulsation ω pour des mélanges réalisés avec le compatibilisant colorant Evan blue et Chicago Sky blue montrent un comportement rhéologique classique avec des pentes de zones terminales tout à fait similaires à celle de la matrice PS avec un indice associé de pseudo-plasticité presque nul, c'est-à-dire caractéristique d'un comportement newtonien. Pour Evan blue, on a une augmentation de la viscosité complexe aux basses fréquences et lorsque la fréquence de cisaillement devient plus importante, cet effet tend à disparaître. C'est principalement l'augmentation de la composante élastique qui est à l'origine de cette augmentation de viscosité. Pour ces deux colorants, aucun changement notable par rapport au comportement de PS n'est observé. Les modules de perte G'' sont comparativement moins affectés par la présence des charges que les modules de conservation G' .

Par contre pour Niagara blue, on a une augmentation du module de conservation G' associé à une diminution de pente de $G'=f(\omega)$ aux faibles fréquences. La viscosité complexe devient légèrement moins importante avec un indice de pseudo-plasticité différent de zéro par rapport au PS. Dans ce cas on a formation d'une structure quasi solide induite par des interactions créées entre la charge et les chaînes de PS. Cette différence entre les propriétés rhéologiques entre le cas de charge HDL compatibilisée par la molécule Niagara et les deux autres colorants Evan et Chicago peut être expliquée par les frottements sous cisaillement des molécules présentes en surface pour les nanocomposites PS comportant des charges HDL/Niagara ou bien HDL/EV, HDL/CS.

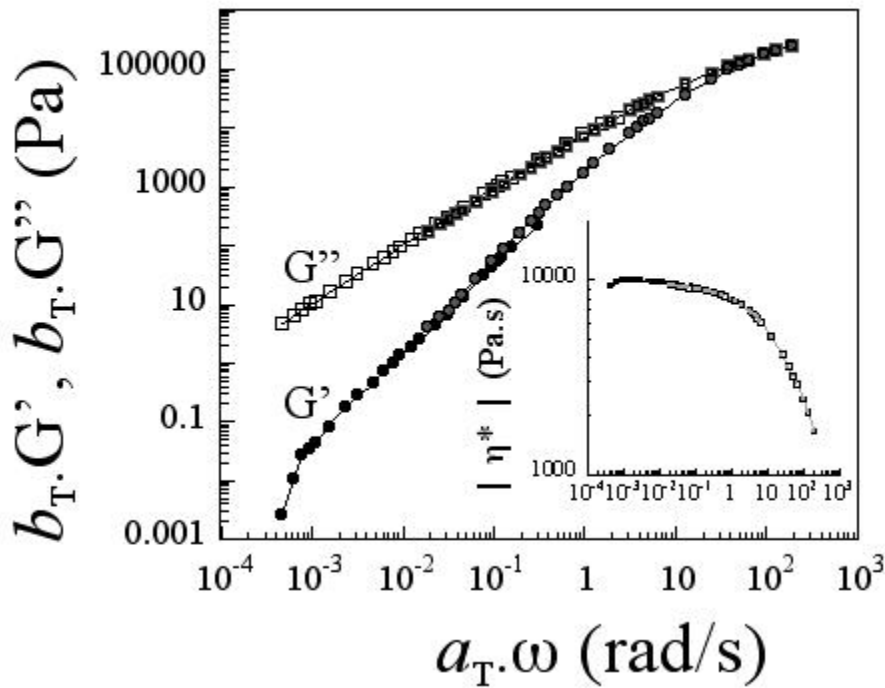


Fig. 35 : Représentation de G' , G'' et η^ en fonction de ω (rd/s) de PS : Zn_2Al/DBS [10%], pressé à $200^\circ C$*

Si on s'intéresse aux propriétés rhéologiques du nanocomposite PS comportant une charge HDL/DBS, une forte diminution des propriétés rhéologiques de PS : Zn_2Al/DBS est observée par rapport au PS. G' et G'' présentent des valeurs plus basses que celles de PS. Cette diminution des modules peut s'expliquer par une masse moléculaire M_w plus faible du PS dans ce cas. Il semblerait donc que la présence de plaquettes étendues Zn_2Al/DBS gêne l'efficacité de la polymérisation en masse. On notera toutefois qu'à part cet exemple isolé, l'utilisation des autres charges hybrides HDL n'a pas eu d'effet négatif sur la polymérisation du styrène (valeurs de M_n , M_w du même ordre de grandeur)

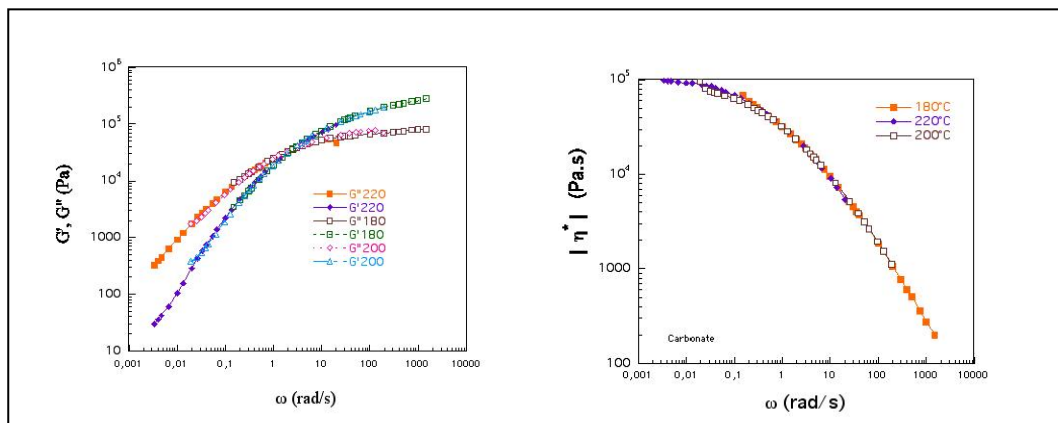


Fig. 36 : Représentation de G' , G'' et η^* en fonction de ω (rd/s) de PS : $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{CO}_3$ [10%], pressé à 200°C

Enfin les propriétés rhéologiques du nanocomposite PS : $\text{Zn}_2\text{Al}/\text{CO}_3$ (Fig.36) sont, quant à elles, supérieures à celles du PS seul. Ceci souligne la présence d'interactions entre les chaînes de PS et la charge.

VIII. Conclusion :

Dans ce chapitre, des propriétés optiques inhérentes aux molécules organiques colorantes ont été associées aux propriétés inorganiques de l'HDL. La présence des molécules colorantes au sein de l'édifice interlamellaire a été démontrée par la diffraction des rayons X. Les propriétés optiques et la thermostabilité des phases hybrides colorantes ont été étudiées. Ainsi l'effet bénéfique de la structure HDL sur la protection du colorant a pu être mis en évidence par une stabilité en température des propriétés optiques. De même les propriétés rhéologiques pour certains nanocomposites polymère se trouvent améliorées, ceci est possible par la présence d'interactions entre les chaînes de PS et les molécules organiques fonctionnelles, démontrant ainsi le concept de charge fonctionnelle de couleur.

Bibliographie :

- ¹ LEROUX, F., MEDDAR, L., MORLAT-THERIAS, S., MAILHOT, B., GARDETTE, J.-L., Polymer, 46, 3571 (2005)
- ² BELFER, S.; FAINCTAIN, R.; PURINSON, Y.; KEDEM, O., J. Membr. Sci., 172, 113 (2000)
- ³ ALLMANN, R., Chimia, 24, 99 (1970)
- ⁴ EIMoujahid, M., Besse, J.-P., Leroux, F., J.Mater. Chem. 12, 3324, (2003)
- ⁵ BAUER, J., BEHRENS, P., SPECKBACHER, M., LANGHALS, H., Adv. Funct. Mater. 13 241–248, (2003)

Conclusion générale

Perspectives

Conclusion générale :

Dans cette étude nous avons utilisé les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) comme charge dans le PS. Après incorporation de molécules organiques choisies, la charge minérale HDL peut être rendue organophile pour permettre sa dispersion dans le polymère. L'idée de cette étude est de favoriser une réactivité avec les chaînes de polymère, en les immobilisant et ainsi améliorer les propriétés mécaniques. Comme nous l'avons vu au cours de cette étude plusieurs voies ont été choisies, notamment des monomères tensio-actifs, tels que le sulfopropylméthacrylate (SPMA); le 4[12(méthacryloylamino)dodecanoylamino] benzènesulfonate (MADABS) et le 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique (AMPS) et des molécules colorantes.

Les différentes phases hybrides formées par les monomères tensio-actifs ($Zn_2Al/SPMA$, $Zn_2Al/MADABS$, $Zn_2Al/AMPS$) sont caractérisées par DRX, IR et RMN en confirmant leur présence au sein de l'édifice lamellaire.

Les diagrammes de rayons X sur poudre sont en effet caractéristiques de matériaux de type HDL monophasés. D'après les distances interlamellaires, nous avons pu montrer une disposition en bicouche pour SPMA et AMPS dans l'espace interfoliaire et leur disposition quasi perpendiculaire aux feuillet hydroxylés. On a également pu observer pour MADABS, une disposition en bicouche avec un angle d'inclinaison de $\sim 26^\circ$ en utilisant la projection de la densité électronique sur l'axe d'empilement.

Les différentes phases hybrides ont été traitées thermiquement afin de conduire à la polymérisation *in-situ* du monomère existant entre les feuillet et sur la surface des cristallites. La polymérisation *in-situ* est réalisée dans les cas de SPMA et AMPS par les différentes techniques (IR et par RMN ^{13}C CP-MAS). Dans le cas de MADABS, elle n'est cependant pas réalisée du fait de la forte interdigitation des molécules intercalées.

Des nouvelles phases hybrides ont été formées à partir d'AMPS et SPMA traités thermiquement avant leur incorporation conduisant à l'incorporation directe de polymère poly (AMPS), poly (SPMA).

Après dispersion de ces charges HDL hybride, des nanocomposites polymères ont été préparés à différents taux charges par polymérisation en masse du styrène (SPMA/HDL, 3, 5 et 15%) ; (MADABS/HDL, 5, 10%) et (AMPS/HDL, 2, 5 et 10%). Les deux polymères nanocomposites, dans le cas de SPMA et MADABS, présentent une structure intercalée, du fait du décalage des pics de diffraction (harmoniques) observés et reliées aux distances

interlamellaires de ces nanocomposites par rapport aux distances interlamellaires initiales. Dans le cas de l'AMPS, les distances interlamellaires ne sont pas changées. On observe alors une diffusion des chaînes PS pour les systèmes hybrides composés de SPMA et MADABS.

Le comportement rhéologique de ces nanocomposites a été étudié en viscoélasticité à l'état fondu en mode dynamique. La superposition des données pour les différents systèmes a montré que la structure à l'état fondu n'est pas affectée par la présence de charge HDL/monomère tensio-actif. Des résultats intéressants ont été obtenus; un comportement de type quasi-gel est obtenu aux faibles fréquences traduisant la formation d'un réseau tridimensionnel dans le cas de SPMA quelque soit le taux de charge, la charge traitée avant incorporation conduit à des effets moins marqués. Dans le cas de MADABS, on a montré que le nanocomposite avec la charge traitée thermiquement présente un comportement rhéologique beaucoup plus marqué que lorsque celle-ci n'était pas traitée. Dans le cas de AMPS, et quelque soit la nature des phases hybrides, les propriétés rhéologiques présentent une forte amélioration par rapport au PS seul. D'après les résultats de rhéologie et de TEM, il a été souligné l'importance du phénomène de friction entre les monomères tensio-actifs à la surface des plaquettes HDL et la matrice de polymère. La nature physico-chimique de la charge a été ainsi observée comme déterminante dans la dispersion et la structuration du réseau de percolation de charge.

Dans la seconde partie de ce mémoire de thèse, le concept original « fonctionnelle » a été décliné sur des édifices HDL O/I inhabituels à savoir des charges de couleur. Les propriétés optiques de molécules organiques colorantes ont en effet été associées au nanocharge HDL utilisée. Des résultats significatifs concernant la synthèse des nanohybrides O/I ; HDL/colorant et leur caractérisation ont ainsi pu être obtenus. Tout au long de cette partie, il a pu être montré que l'incorporation de la molécule organique était quasiment irréversible ; aucun phénomène de relargage n'est observé après remise en solution aqueuse ni après réaction d'échange. Ceci souligne le rôle protecteur de la structure hôte HDL.

La caractérisation des phases hybrides a été réalisée par diffraction des rayons X, IR et RMN et dans certains cas où le nombre de pics de diffraction 00 ℓ était suffisant la carte de densité électronique 1D est venue compléter ces caractérisations en proposant un arrangement interlamellaire des molécules invitées. Ainsi, cette représentation a montré pour les molécules bleues la différence d'accommodation expliquée par la position relative des groupements fonctionnels. Pour la molécule colorante « Jaune » (Yellow), un arrangement en position inclinée dans l'espace interlamellaire d'un angle de 35° selon l'axe est proposé avant le

traitement hydrothermal et en position parallèle après traitement. La stabilité thermique des différentes phases hybrides a été étudiée par une analyse *in-situ* en DRX, l'amélioration de cette stabilité en présence de colorants est observée. De même, les propriétés thermo-optiques des phases hybrides colorantes ont été étudiées. L'effet protecteur de la structure HDL dans ce cas est à nouveau souligné puisqu'une stabilité en température des propriétés optiques est observée. Sur les spectres UV-visible superposés pour le colorant, la phase hybride et leur nanocomposite associé, certains effets bathochromiques sont observés par rapport au colorant seul, ceci dans le cas du Yellow et Orange. Un effet hypochromique est, quant à lui, observé dans le cas des Bleu. Une amélioration des propriétés rhéologiques est observée dans le cas de Orange et Niagara par rapport au polystyrène seul. Ceci est expliqué par des interactions de type friction entre les chaînes de PS et les molécules colorantes présentes en surfaces des cristallites, la structure des PS nanocomposites restant apparemment non miscible.

Les perspectives à ce travail de thèse sont nombreuses et concernent différents champs d'application actuels comme l'environnement et l'énergie. En effet la polymérisation de monomères tensio-actifs permet d'obtenir un réseau polymère interfoliaire, qui après des étapes de carbonisation et de déminéralisation peut conduire à des répliques carbonées. Cet axe de recherche est intéressant dans le domaine des supercondensateurs. Pour une telle application, une porosité hiérarchisée associée à une surface spécifique élevée est importante, puisque la mouillabilité et l'accessibilité de l'électrolyte doivent être maximales.

D'autres perspectives peuvent être envisagées en considérant des monomères conducteurs au sein de l'édifice HDL, le rôle de la charge réactive et fonctionnelle est alors de dissiper l'énergie électrostatique accumulée dans un polymère isolant. Cette propriété est recherchée dans le domaine de l'électronique, voire pour des matériaux de grande diffusion afin d'éviter les risques liés aux accumulations de charge (pouvant dans certains cas provoquer une prise de feu). Les charges HDL de couleur possèdent également de nombreuses finalités qui peuvent être envisagées en fonction de la nature du polymère. En remplacement du polymère thermoplastique PS, d'autres polymères tels que les biopolymères (amidon, acide poly(lactique)) sont des candidats intéressants où l'application de charges multifonctionnelles prendrait toute sa dimension. D'autres axes sont également envisageables dans la continuité des propriétés optiques, notamment dans le domaine du photovoltaïque.

En effet, la charge HDL O/I pourrait apporter l'immobilisation et la protection de la composante organique fonctionnelle, comme décrites dans la partie 2, tout en assurant certaines propriétés de renfort pour l'ensemble.

Annexes

Annexe 1 : Rhéologie

Le terme "rhéologie" signifie l'étude de la déformation et de l'écoulement des matériaux, qu'ils se présentent sous forme liquide, solide ou fondue, en termes d'élasticité et de viscosité des matériaux. Cette définition a été acceptée lorsque la société américaine de rhéologie a été fondée en 1929. L'étude des propriétés rhéologiques des suspensions de charge dans différents milieux est donc significative de l'ensemble de la matière, c'est-à-dire de ce milieu et de l'état de dispersion adopté par les feuillets. Comme on a vu dans la littérature, les propriétés rhéologiques des nanocomposites sont directement reliées à l'état de dispersion des feuillets, et donc l'étude de ces propriétés peut nous permettre de qualifier nos matériaux. Nous allons dans cette partie illustrer les propriétés obtenues lors de ces travaux, on s'intéresse généralement à deux points influant les propriétés rhéologiques, le taux de nanocharge, la nature de la molécule organique utilisée pour modifier les nanocharges, et leur relation aux interactions charge/polymère. Le comportement rhéologique des nanocomposites a été étudié en viscoélasticité à l'état fondu en mode dynamique.

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées à différentes températures (180, 200, 220 et 240°C) à l'aide d'un spectromètre mécanique à contrainte imposée Stress TECH Rheologica. Les mesures ont été réalisées en géométrie plan-plan (diamètre 10 mm, entrefer de l'ordre de 1 mm) et en mode périodique à des fréquences comprises entre 10^{-2} et 10^{+2} rad/s. Dans tous les cas, le domaine de viscoélasticité linéaire a été validé.

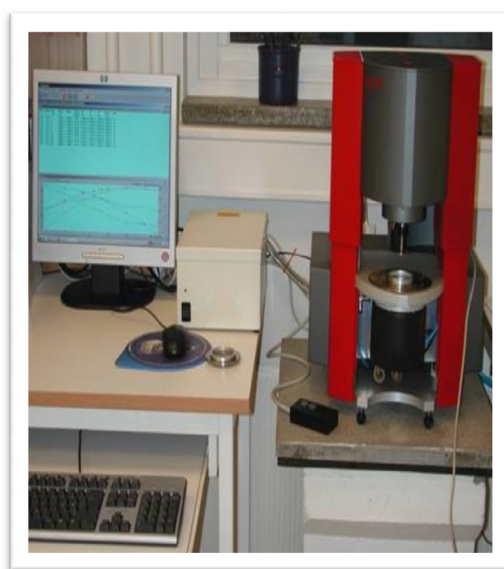


Fig. x : Photographie du spectromètre Stress TECH Rheologica

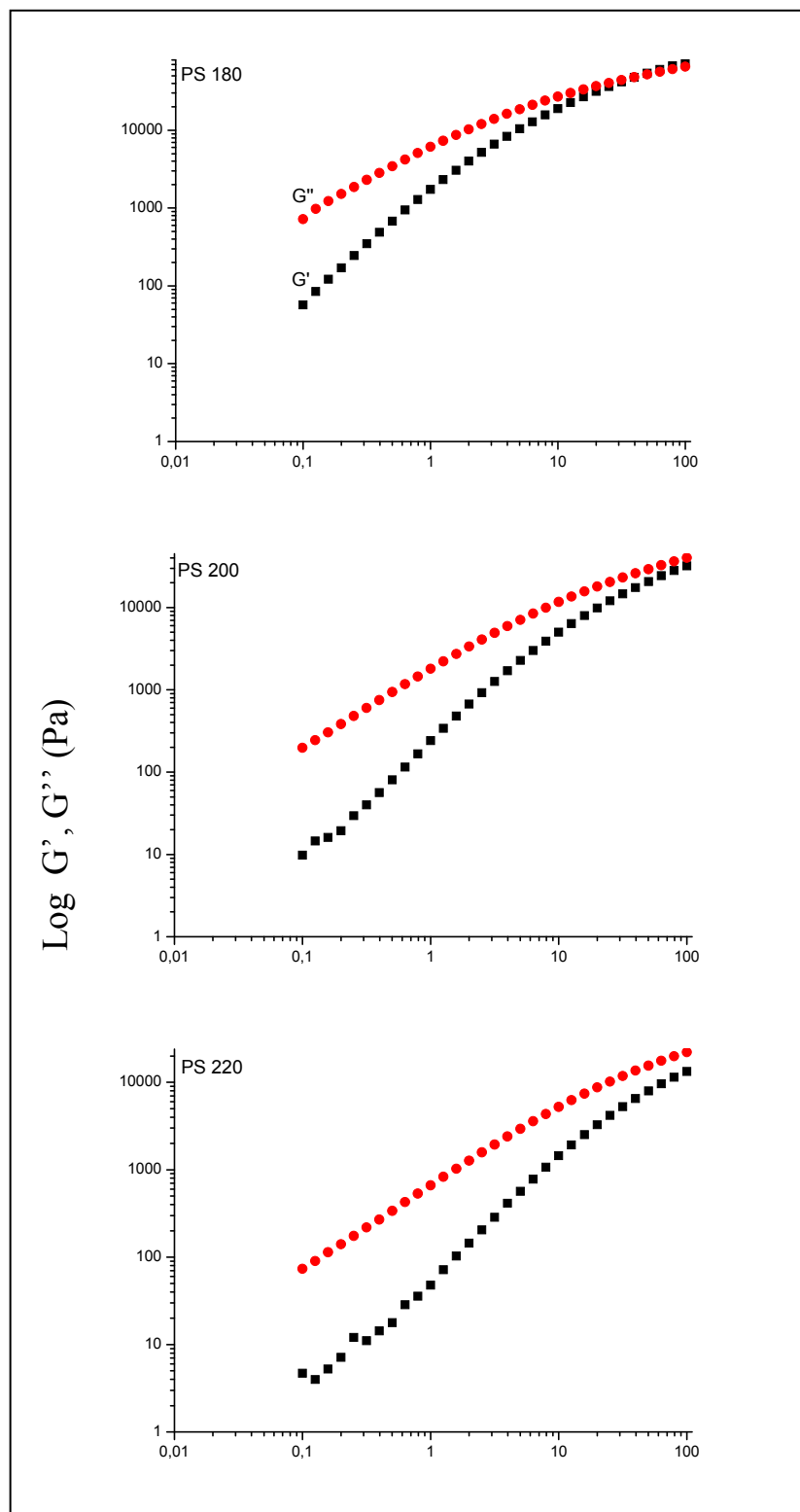
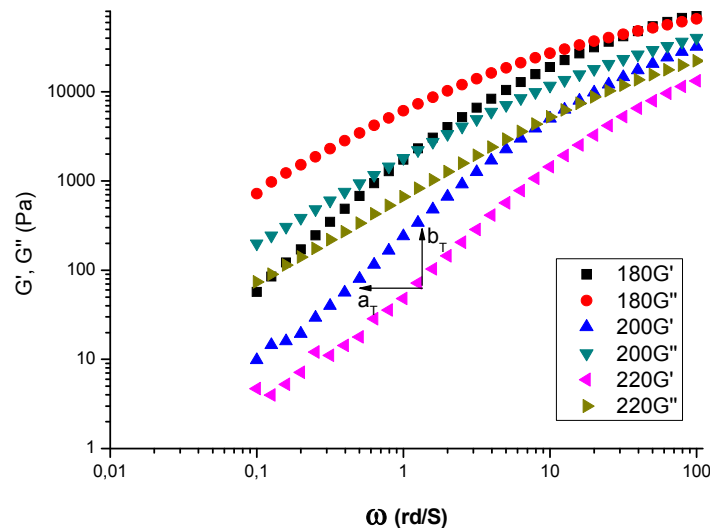


Fig. y : représentation de G' , G'' en fonction de fréquence ω (rd/s) à 180°C : PS 180, 200°C : PS 200 et 220°C : PS 220.

On superpose les différentes courbes (sous différentes températures) sur le même graphe on obtient le graphe ci-dessous :



On observe que les différentes courbes de G' et G'' sont décalées les unes par rapport aux autres, alors pour faire la courbe de maîtresse pour le PS à une température de référence qui est égale à 200°C , il convient d'effectuer la superposition des courbes, ce que l'on définit par l'équivalence temps-température que nous rappelons ci-dessous :

Si le comportement viscoélastique de la matière à étudier est conditionné par un seul processus de temps caractéristique τ , alors la réponse est fonction des quantités:

$\omega\tau$, pour le domaine fréquentiel.

Le temps caractéristique τ est fonction de la température (loi d'Arrhénius ou loi WLF): il diminue si la température s'élève et vice versa.

Supposons que l'on désire connaître le comportement du matériau à une température donnée $T_{\text{réf}}$ (200°C). Comment étendre artificiellement le domaine de fréquence accessible à la température $T_{\text{réf}}$?

-Augmenter (diminuer) τ revient à diminuer (augmenter) la fréquence d'essai ω

Ainsi, effectuer des essais à une température $T > T_{\text{réf}}$ permet d'accéder à des fréquences ω plus basses. Inversement, effectuer des essais à une température $T < T_{\text{réf}}$ permet d'accéder à des fréquences ω plus élevées. Il s'agit donc d'effectuer des essais dans le domaine de fréquences accessibles mais également dans un domaine de T le plus large possible autour de la T de référence choisie. Le changement de température revient à multiplier l'échelle de fréquence

par un facteur a_T appelé facteur de décalage ou de ‘glissement’ et aussi de multiplier l’échelle de G' et G'' par un facteur de décalage vertical b_T .

Les courbes étant tracées en échelles logarithmiques de fréquence il est possible de constituer une courbe de réponse étendue et correspondant à la température $T_{réf}$ (200°C) par simple ‘glissement’ des courbes relatives aux températures différentes de $T_{réf}$ pour obtenir un ensemble de courbes superposées, appelé courbe « maîtresse ».

En tenant compte de ces deux facteurs a_T et b_T , on peut ainsi tracer la courbe maîtresse G' , G'' .

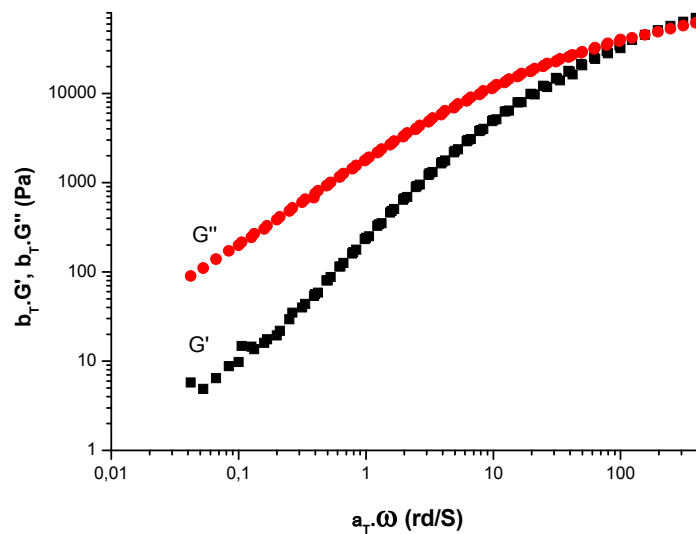


Fig. Z : Courbe maîtresse de PS réalisée à 200°C : G' , G'' en fonction de ω (rd/s)

Les grandeurs rhéologiques :

Les résultats sont exposés sous formes de G' , G'' et η^* en fonction de la fréquence et en superposition temps-température (courbes maîtresses).

G' : module de conservation (ou d'élasticité) est le rapport de la contrainte élastique à la déformation.

G'' : module de perte (ou de viscosité) est le rapport de la contrainte visqueuse à la déformation

$\tan \delta = G''/G'$: représente le déphasage δ entre la contrainte et la déformation, il est aussi appelé coefficient d'amortissement.

$G^* = G' + iG''$ (i est l'unité imaginaire) : le module complexe G^* est la mesure de la résistance générale du matériau à la déformation.

$\eta^* = G^*/\omega$ (ω est la fréquence) : la viscosité complexe η^* est une mesure de la résistance générale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement.

Les comportements rhéologiques :

Trois différents comportements de déformation et de recouvrance de matériaux soumis à une contrainte constante sont possibles :

- 1- Un solide Hookeen soumis à une contrainte constante se déforme immédiatement à une déformation constante, puis récupère instantanément et complètement lorsque la contrainte est éliminée (comme un ressort en acier).
- 2- Un fluide Newtonien se déforme continuellement pendant que la contrainte est appliquée, mais ne récupère pas lorsque la contrainte est éliminée (comme l'eau).
- 3- Un matériau viscoélastique combine ces deux comportements, manifestant une dépendance au temps mais une recouvrance incomplète.

Annexe 2 : Diffraction des rayons X

L'analyse des échantillons à température ambiante a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de poudre Siemens D-501 équipé d'un tube à anticathode de cuivre et d'un monochromateur à lame de graphite. Ce monochromateur permet d'isoler le doublet $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre ; le détecteur ne reçoit donc les photons issus de ces transitions que s'ils résultent d'interactions élastiques du rayonnement avec la matière. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes :

-domaine angulaire en 2θ	2° - 70°
-incrément angulaire en 2θ	$0,04^\circ$
-temps d'intégration par comptage	4s
-courant de tube	30 mA
-tension appliquée	35 KV.

Les mesures in-situ en température sont réalisées sur diffractomètre Philips X Pert Pro équipé d'une chambre en température Anton pour HTK 16. Cet appareil permet de réaliser des enregistrements in situ sous une atmosphère contrôlée.

Les feuillets de HDL sont assimilables à une succession de plans cristallins, nommés aussi plans réticulaires $\{h,k,l\}$, La distance entre les plans réticulaires dans la direction 001 correspond à la distance interfoliaire.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles de plans réticulaires à chaque fois que la loi de Bragg est respectée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{loi de Bragg})$$

Avec

n : ordre de diffraction, λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d : distance entre deux plans réticulaires, θ : angle d'incidence des rayons X.

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est-à-dire que la différence de marche (différence de longueur de trajet / longueur d'onde du rayon) des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier. Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié est égal à l'angle d'incidence θ et est caractéristique de la distance inter-planaire.

En connaissant la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, nous pouvons mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d_{001} et ainsi la distance entre deux feuillets de HDL.

Annexe 3 : Analyse thermogravimétriques

Cette technique permet d'enregistrer la variation de masse d'un échantillon en fonction du cycle de température qui lui est appliqué.

L'échantillon est placé dans la nacelle d'une balance de précision. Cette nacelle est introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à un cycle de température (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant l'évolution de sa masse. L'atmosphère du four est également modulable.

Annexe 4 : RMN : La résonance magnétique nucléaire

Généralités sur la RMN

Cette méthode spectroscopique repose sur l'étude des transitions entre les niveaux d'énergie du moment magnétique du noyau (dans notre cas le noyau est le carbone 13 (^{13}C)) en présence d'un champ magnétique extérieur.

Le principe de la RMN est le suivant. La structure des spectres RMN provient de l'étagement des niveaux d'énergie du système de spins nucléaires. Les protons, les neutrons et les électrons sont dotés d'un spin. Les noyaux possèdent également un spin qui est la résultante des spins de leurs protons et de leurs neutrons. Il peut y avoir annihilation entre spins des neutrons et spins des protons. Ainsi, certains noyaux comme le carbone 12 ne possèdent pas de spin. Chaque spin est caractérisé par un « nombre de spin » noté I (que l'on appellera par abus de langage spin) qui est un entier ou un demi-entier. Il permet de déterminer le nombre d'états distincts dans lesquels les spins peuvent se trouver.

La RMN du ^{13}C présente quelque particularité notable par rapport à la RMN ^1H .

Contrairement au proton, le carbone 13 est une espèce à spin diluée. En effet, son abondance est de 1.1% et, de ce fait, il est peu probable qu'une molécule pharmaceutique contient plusieurs noyaux ^{13}C . De plus, le rapport gyromagnétique du carbone 13 est environ 63 fois plus faible que celui du proton. Ces particularités ont pour conséquence que l'intensité du signal RMN du ^{13}C est 6000 fois plus faible que l'intensité du signal RMN ^1H . Il est donc nécessaire d'augmenter l'intensité du signal pour que le spectre soit exploitable.

La principale difficulté de l'application de la RMN aux solides réside dans la faible résolution caractéristique des échantillons solides. Les problèmes de résolutions et de largeurs de raies ne sont pas les seuls inconvénients de la RMN des solides. Contrairement à ce qui se produit en solution, la rotation moléculaire est pratiquement absente et, de ce fait, les temps de relaxation spin-réseau sont très longs. Il faut donc attendre assez longtemps entre chaque mesure pour que les spins reviennent à l'équilibre.

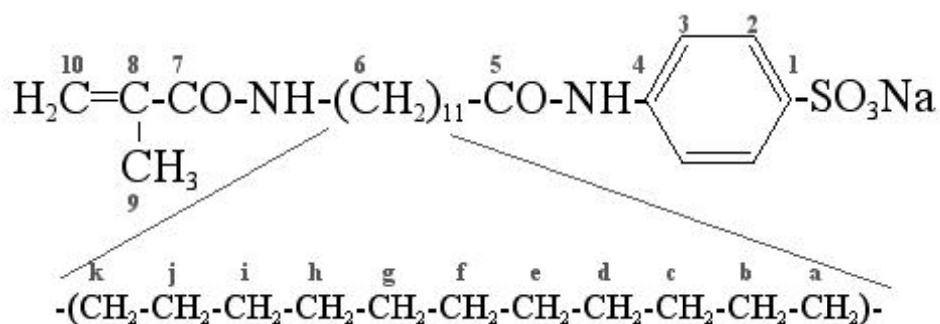
Deux facteurs principaux contribuent à la largeur de raies dans les échantillons solides. Le premier est dû à l'interaction dipolaire magnétique entre les spins nucléaires. Dans le cas de la RMN du carbone 13, cette interaction est éliminée par la technique de découplage des protons. Le second facteur d'élargissement est l'anisotropie du déplacement chimique. Les déplacements chimiques proviennent de l'aptitude du champ B_0 appliqué à induire des circulations d'électrons dans les molécules. De manière générale, cette aptitude dépend de l'orientation de la molécule par rapport au champ B_0 . En solution, les molécules pivotent rapidement et le déplacement chimique significatif est « moyenné ». Par contre, dans un solide, les molécules sont fixes et selon leur orientation, elles vont présenter des résonnances différentes. Ainsi, l'anisotropie du déplacement chimique n'est pas nulle.

Ces deux facteurs d'élargissement varient tous les deux en fonction de l'angle θ entre le champ externe B_0 et l'axe principal de la molécule proportionnellement à $(1-3\cos^2\theta)$.

Pour réduire la largeur des raies, il suffit donc de rendre ce facteur de proportionnalité égal à zéro. Pour cela, on utilise la « rotation à l'angle magique » (en anglais *Magic Angle Spinning* ou MAS). Dans cette technique, l'échantillon est mis en rotation à grande vitesse à un angle de 54.74° par rapport au champ extérieur. La fréquence de rotation doit être supérieure à la largeur du spectre sinon on observe des raies parasites que l'on appelle « bandes de rotation ».

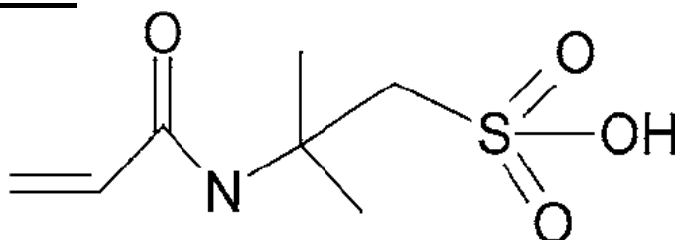
Symbole	Formule
A	SPMA
H(A)	Zn ₂ Al/SPMA
H(A)T	(Zn ₂ Al/SPMA)T
H'(A)	Zn ₂ Al/(SPMA)T
H''(A)	Zn ₂ Al/(SPMA)Tsol
B	MADABS
H(B)	Zn ₂ Al/MADABS
H(B)T	(Zn ₂ Al/MADABS)T
C	AMPS
H(C)	Zn ₂ Al/AMPS
H(C)T	(Zn ₂ Al/AMPS)T
H'(C)	Zn ₂ Al/(AMPS)T
H''(C)	Zn ₂ Al/(AMPS)Tsol

MADABS :



SPMA: $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{K}$

AMPS:



Résumé :

Cette thèse présente un travail de synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères en utilisant comme charge les hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

Dans la première partie, nous avons caractérisé la charge réactive résultante de l'intercalation des tensio-actifs monomères tels que le sulfopropylméthacrylate (SPMA), le 4[12(méthacryloylamino)dodecanoylamino]benzènesulfonate (MADABS) et le 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique (AMPS). De même, des phases hybrides obtenues à partir de poly(SPMA) et poly(AMPS) ont été caractérisées. La polymérisation *in-situ* est réalisée dans le cas de SPMA et AMPS par les spectroscopies (IR et RMN ^{13}C CP-MAS).

Pour les nanocomposites polymères obtenus à partir de la dispersion des charges HDL hybrides, une structure intercalée a été observée dans le cas de SPMA et MADABS et une autre non miscible dans le cas de AMPS.

Des résultats rhéologiques intéressants sont trouvés : dans le cas de SPMA quelque soit le taux de charge, dans le cas de MADABS (charge traitée) et dans le cas de AMPS et quelque soit la nature des phases hybrides, par la formation d'un réseau de type gel structuré entre la charge et le polymère.

Les résultats de rhéologie et de TEM montrent que la nature physico-chimique de la charge est un facteur déterminant dans la dispersion et la structuration du réseau de percolation de charge.

Dans la deuxième partie, nous avons caractérisé (DRX, IR et RMN) la charge réactive résultante de l'intercalation des colorants tels que : - acid Orange 6 ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}$), direct yellow 50 ($\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{13}\text{S}_4\text{Na}_4$), red 75 ($\text{C}_{33}\text{H}_{16}\text{O}_{15}\text{N}_8\text{S}_4\text{Na}_4$), acid green 25 ($\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2\text{Na}_2$) et Evan blue ($\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}_4$) ; Chicago sky blue ($\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{S}_4$) ; Trypan blue (Niagara blue) ($\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{S}_4$). La carte de densité électronique a montré un arrangement en position inclinée dans l'espace interlamellaire d'un angle de 35° selon l'axe est proposé avant le traitement hydrothermal et en position parallèle après traitement pour le Yellow dans l'espace interfeuillet de l'HDL.

L'effet protecteur de la structure HDL est montré puisqu'une stabilité en température des propriétés optiques est observée. Une amélioration des propriétés rhéologiques pour les nanocomposites formés est observée dans le cas de Orange et Niagara par rapport au polystyrène seul. Ceci est expliqué par des interactions de type friction entre les chaînes de PS et les molécules colorantes présentes en surfaces des cristallites, la structure des PS nanocomposites restant apparemment non miscible.

Mots clés : Hydroxydes Doubles Lamellaires, polymères nanocomposites, émulsifiant, compatibilisant, polymérisation *in-situ*, rhéologie, RMN CP MAS, DRX.